

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉTERMINATION DU RAPPORT ISOTOPIQUE $^{87}\text{SR}/^{86}\text{SR}$ DES VINS DU
TERROIR DU QUÉBEC

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR
VICTOR VINCIGUERRA

JANVIER 2016

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier mes directeurs de maîtrise, Ross Stevenson et David Widory pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet. Merci pour le suivi tout au long de la recherche et pour m'avoir permis de mener à terme cette étude. Vous m'avez soutenu tout au long de mes 2 années de maîtrise, et vous m'avez donné le goût à la recherche et au monde de la géochimie isotopique.

Je voudrais remercier Karine Pedneault, toujours disponible pour répondre à mes questions et m'aider sur mes travaux.

Je tiens à remercier André Poirier et JF Hélié pour les connaissances qu'ils m'ont transmises tout au long du projet.

Merci aux étudiants du Geotop et en particulier à ceux qui ont partagé mon quotidien dans le bureau ou dans les laboratoires.

Je voudrais enfin remercier mes amis, avec qui j'ai commencé mon aventure au Québec il y a 4 ans maintenant : Eliott, Théo, Oury et Guillaume.

Et un immense merci à ma Famille, Zorgie et Gummy Bear.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
RÉSUMÉ.....	vii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
PRÉSENTATION ET INTRODUCTION DE LA RECHERCHE	5
1.1 Le strontium dans le vin	5
1.2 Critères de sélection des vignobles	6
1.3 Sites d'étude	6
1.4 Géologie locale.....	10
CHAPITRE II	
MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE.....	13
2.1 Le système Rubidium-Strontium et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	13
2.2 Échantillonnage	16
2.2.1 Raisins	16
2.2.2 Vins	16
2.2.3 Sols	17
2.3 Préparations des échantillons	17
2.3.1 Vins et raisins	17
2.3.2 Sols	17
2.3.3 Dissolution	18
2.3.4 Séparation Rb-Sr	19
2.4 Analyse du Strontium.....	20

CHAPITRE III	
STRONTIUM ISOTOPE CHARACTERIZATION OF WINES FROM QUEBEC, CANADA.....	21
3.1 Abstract	22
3.2 Introduction	22
3.3 Materials and methods	24
3.3.1 Sampling strategy	24
3.3.2 Strontium analysis	27
3.4 Results and discussion.....	28
3.4.1 Sr isotope ratio for wine-grape correlation	28
3.4.2 Sr isotope ratios in grapes and soils	32
3.4.3 Geology and provenance	37
3.5 Conclusion.....	41
3.6 Bibliography.....	41
CONCLUSION	48
APPENDICE A	
STRONTIUM ISOTOPE CHARACTERIZATION OF WINES FROM THE QUEBEC (CANADA) <i>TERROIR</i>	49
2. Introduction	50
3. Study site.....	51
4. Results and discussion.....	52
5. Conclusion.....	54
6. References	55
BIBLIOGRAPHIE	58

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1	Carte géologique de la province du Québec avec les vignobles sélectionnés : (1) Côte de Vaudreuil, (2) Domaine de Lavoie, (3) Artisans du terroir, (4) Les Petits Cailloux, (5) Viticulture A&M, (6) Côte des Limousins, (7) Les Bromes, (8) La Mission, (9) La Bauge, (10) L'Ange Gardien, (11) Saint-Petronille, (12) Isle de Bacchus, (13) Domaine Marguerite. 9
1.2	Coupe à la hauteur des cantons de l'Est..... 10
2.1	Évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ par rapport à la nature de la lithologie. 15
3.1	Geological map of the Quebec province showing collected vineyards locations: (1) Côte de Vaudreuil, (2) Domaine de Lavoie, (3) Artisans du terroir, (4) Les Petits Cailloux, (5) Viticulture A&M, (6) Côte des Limousins, (7) Les Bromes, (8) La Mission, (9) La Bauge, (10) L'Ange Gardien, (11) Saint-Petronille, (12) Isle de Bacchus, (13) Domaine Marguerite..... 26
3.2	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in wine and the grapes from which they were processed. By considering R^2 values, 94% of the total variance in wine is explained by variation in grape. The dashed curve lines represent the confidence interval 95% chance of containing the true regression. 30
3.3	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values against reciprocal of Sr content in wine and grape. 32
3.4	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in soil (labile fraction) and the grapes from which they were processed. The dashed curve lines represent the confidence interval 95% chance of containing the true regression. 34
3.5	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ average variations in wine, grape and soil (labile fraction) from vineyards on St-Lawrence platform and vineyards on Appalachian province. 36
3.6	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in grape and soil (total and labile fraction). 39
3.7	Sr mixing model between bulk and leach fractions end-members for the Artisans du terroir vineyard. The 0.70994 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value in the grape is also reported. The mass balance equation shows that 0.2% of the Sr may then originate from the bulk fraction of the soil. 40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1	Liste des vignobles (cépage, région, géologie et période) 8
2.1	Élution du strontium 19
3.1	Samples : list of vineyards (name, grape, region, geology)..... 25
3.2	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wine and grape samples..... 29
3.3	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in soils (total Sr and labile Sr) 33

RÉSUMÉ

Les rapports isotopiques de certains éléments tels que le strontium présents dans la chaîne alimentaire peuvent constituer une empreinte géographique fiable. En effet, leurs rapports isotopiques sont hérités du substrat géologique du territoire de production. Le rapport isotopique du Sr des géomatériaux (roches et sols) présente de larges variations et dépend de l'âge des roches et de leur nature (la genèse et la composition).

Dans cette étude, le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de plusieurs échantillons (raisins, vins et sols) recueillis dans 13 vignobles commerciaux situés dans trois principales régions viticoles du Québec a été mesuré. Nos résultats montrent que les rapports isotopiques du strontium disponible (labile) dans les sols, comme attendu, sont intimement liés à la géologie locale. Une forte relation existe entre les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du vin et du raisin, ce qui indique que le processus de vinification ne modifie pas le budget de strontium. Les isotopes du Sr sont potentiellement un outil géochimique robuste pour tracer l'authenticité et la provenance géographique du vin.

INTRODUCTION

La certification, l'authenticité et l'origine des produits alimentaires consommés, sont devenues une priorité parmi les consommateurs et les producteurs dans la société actuelle. Cela est particulièrement vrai pour le vin dont la valeur peut être associée à une région de production, notamment avec la création des appellations géographiques protégées. Le Canada se situe au septième rang du classement des plus importants marchés de vins dans le monde avec des activités qui se chiffrent à 6,1 milliards \$US et se situe au sixième rang au niveau de l'importation dans le monde (Rapport annuel 2012 de la SAQ). Le Québec est la province qui possède la consommation de vin par an et par habitant la plus élevée. Au Québec, l'industrie du vin s'est considérablement développée au cours des dix dernières années (Pedneault, Dorais, & Angers, 2013), ainsi que le marché global (+10,4% prévu pour 2018), avec un impact économique total (effets directs, indirects et induits comme le tourisme par exemple) des vignobles québécois de 186,3 millions \$CAN en 2011 (Rimerman & LLP, 2012). Les lois au Québec autorisent jusqu'à 15% d'ajout de cépage provenant de l'extérieur de la région de production (Règlement sur les appellations réservées c.A-20.03, r.2). Mais récemment, afin de protéger et d'accroître la valeur des vins produits localement et de renforcer le marché local, le gouvernement du Québec a travaillé sur la mise en place d'une appellation géographique protégée (Indication Géographique Protégée).

Durant les 30 dernières années, l'analyse des isotopes stables ainsi que radiogéniques a démontré son efficacité comme outil dans la lutte contre la fraude dans l'industrie alimentaire (Kelly, Heaton, & Hoogewerff, 2005; Andreas Rossmann, 2001). Plusieurs analyses isotopiques font maintenant partie du protocole

officiel de certification en Europe et en Amérique du Nord pour tester l'authenticité et l'origine des produits alimentaires (CEE N. 2676/1990; N. 1493/ 1999; N. 1623/2000; N. 883/2001; N. 884/2001; N. 753/2002). Une de ces méthodes est basée sur l'analyse du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'un produit final ou de l'un de ces composés ou d'une molécule en particulier. La caractérisation de ce rapport nous fournit des informations sur la géolocalisation d'origine des matières premières, qui sont souvent considérées comme des caractéristiques importantes pour de nombreux produits alimentaires, soit par les consommateurs ou par les réglementations nationales et internationales.

En collaboration avec l'Association des Vignerons du Québec (AVQ) et dans le cadre de la mise en œuvre éventuelle d'une appellation d'origine contrôlée pour le terroir québécois, mon projet vise à évaluer avec précision la relation entre le sol, le raisin et le vin, et la certification de l'origine géographique des vins produits localement. Nous avons caractérisé les concentrations et le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des sols, des raisins et des vins de 13 vignobles situés dans les principales régions viticoles du Québec. Notre recherche s'inscrit donc comme une étude préliminaire dans le contexte d'identification et de renforcement du marché local au Québec basée sur l'utilisation des isotopes du strontium. L'étude proposée se concentre sur des mono-cépages de vins rouges, afin dans un premier temps, de valider la méthodologie d'identification. Dans le futur, il restera à développer la complexité des mélanges de différents cépages produits dans des différentes régions, qui définissent les limites de notre étude.

Ce mémoire comporte trois chapitres. Le premier chapitre est une introduction à la recherche et une présentation des sites d'échantillonnage ainsi que de la géologie locale. Le deuxième chapitre expose les techniques d'échantillonnage, les étapes de préparation et d'analyse des échantillons de vin, de raisin et de sol. Le chapitre trois, sous forme d'un article scientifique rédigé en anglais, présente les résultats. Une

annexe présente un résumé étendu publié dans une revue scientifique dans le cadre d'un congrès international en géochimie isotopique.

CHAPITRE I

PRÉSENTATION ET INTRODUCTION DE LA RECHERCHE

Ce chapitre porte sur une revue bibliographique des études antérieures portant sur le strontium dans le vin, les critères de sélection des vignobles, les sites d'échantillonnage et la géologie locale.

1.1 Le strontium dans le vin

Les analyses conventionnelles les plus couramment utilisées dans les procédures d'identification et falsification sont basées sur des méthodes impliquant des isotopes légers tels que $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Ogrinc, Košir, Kocjancic, & Kidric, 2001; C Van Leeuwen, Gaudillere, & Trégoat, 2001; Cornelis Van Leeuwen et al., 2009), la radioactivité (Hubert, Pravikoff, & Gaye, 2015) ou encore les éléments traces (Castineira, Brandt, Von Bohlen, & Jakubowski, 2001; Galani-Nikolakaki, Kallithrakas-Kontos, & Katsanos, 2002; Lara, Cerutti, Salonia, Olsina, & Martinez, 2005). En vertu des lois européennes, la production de vin, la désignation et la distribution, ainsi que les méthodes d'analyse basées sur les isotopes stables notamment, sont définies par divers règlements et directives de l'Union Européenne (par exemple, CEE N. 2676/1990; N. 1493/1999; N. 1623/2000; N. 883/2001; N. 884/2001; N. 753/2002).

En ce qui concerne les recherches sur le strontium dans le vin et leur traçabilité géographique, des études sur des vins en Italie (Boari et al., 2008; Durante et al.,

2015; Marchionni et al., 2013; Petrini et al., 2015), Roumanie (Dehelean & Voica, 2011), Allemagne (Horn, Schaaf, Holbach, Hölzl, & Eschnauer, 1993; Wolff-Boenisch, Todt, Raczek, Horn, & Hölzl, 1998), France (Barbaste, Robinson, Guilfoyle, Medina, & Lobinski, 2002; Lurton, Lancelot, Herreiras, & Verdoux, 1999), Argentine (Di Paola-Naranjo et al., 2011) et Afrique du Sud (Vorster, Greeff, & Coetzee, 2010) ont démontré une corrélation significative entre les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les vins et leurs valeurs dans les sols (fraction labile). Il a été démontré aussi que les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les vins ne sont pas influencées par le processus de vinification (Almeida & Vasconcelos, 2004), ni par l'ajout de sources externes de strontium comme par exemple les sulfites (servant à éviter l'oxydation du vin ou à nettoyer les barriques) ou la bentonite (utilisée pour clarifier le vin) (Tescione et al., 2015).

1.2 Critères de sélection des vignobles

La grande majorité des vignobles du Québec fait partie de l'Association des Vignerons du Québec (AVQ). En collaboration avec ces derniers, nous avons échantillonné 13 vignobles différents, dans les principales régions viticoles du Québec : la région de Québec, l'Estrie et la Montérégie. Dans le but de répondre à la question de la géolocalisation, nous avons sélectionné des vignobles situés sur des lithologies géologiques différentes : la province géologique des Appalaches et la Plate-forme du Saint-Laurent.

1.3 Sites d'étude

Nous avons sélectionné 13 vignobles à travers les régions de la Montérégie, de Québec et l'Estrie (**Tableau 1.1**). Les vignobles Côte de Vaudreuil ($45^{\circ}24'51''\text{N}$ - $74^{\circ}05'51''\text{O}$) au sud-ouest de Montréal, Domaine de Lavoie ($45^{\circ}27'03''\text{N}$ - $73^{\circ}04'27''\text{O}$) à 2,7 km au nord-ouest de Rougemont, les Artisans du Terroir ($45^{\circ}27'43''\text{N}$ - $72^{\circ}53'10''\text{O}$), les Petits Cailloux ($45^{\circ}27'23''\text{N}$ - $72^{\circ}51'19''\text{O}$), Viticulture A&M ($45^{\circ}27'13''\text{N}$ - $72^{\circ}51'19''\text{O}$) à 2,8 km au nord de Saint-Paul-

d'Abbotsford, Côte des Limousins ($45^{\circ}25'13''\text{N}$ - $72^{\circ}36'38''\text{O}$) au sud du parc de la Yamaska et les Bromes ($45^{\circ}15'14''\text{N}$ - $72^{\circ}35'28''\text{O}$) à l'ouest du Lac Brome ont été sélectionnés en Montérégie. Les vignobles la Mission ($45^{\circ}15'11''\text{N}$ - $72^{\circ}42'49''\text{O}$) et La Bauge ($45^{\circ}14'02''\text{N}$ - $72^{\circ}51'19''\text{O}$) sont situés à 11 km à l'ouest de Brigham, en Estrie. Les vignobles l'Ange Gardien ($46^{\circ}55'32''\text{N}$ - $71^{\circ}04'13''\text{O}$) au nord de l'île d'Orléans, Saint-Pétronille ($46^{\circ}51'44''\text{N}$ - $71^{\circ}06'56''\text{O}$), Ile de Bacchus ($44^{\circ}52'15''\text{N}$ - $71^{\circ}05'59''\text{O}$) et domaine de la Marguerite ($46^{\circ}58'04''\text{N}$ - $70^{\circ}58'02''\text{O}$) (île d'Orléans) sont situés dans la région de Québec. La géolocalisation des vignobles est représentée sur la **Figure 1.1**.

Tableau 1.1 Liste des vignobles (cépage, région, géologie et période)

Numéro	Nom du Vignoble	Cépage	Région	Géologie	Période
1	Côte de Vaudreuil	Sabrevois	Montréal (Vaudreuil)	Plate-forme du St-Laurent	Cambrien supérieur
2	Domaine de Lavoie	Sainte Croix Marchal Foch	Montréal (Rougemont)	Plate-forme du St-Laurent	Ordovicien supérieur
3	Les Artisans du terroir	Marquette	Montréal (St-Paul)	Plate-forme du St-Laurent	Ordovicien supérieur
4	Les Petits Cailloux	Sainte Croix	Montréal (St-Paul)	Plate-forme du St-Laurent	Ordovicien supérieur
5	Viticulture A et M	Marquette	Montréal (St-Paul)	Plate-forme du St-Laurent	Ordovicien supérieur
6	Côte des Limousins	Sabrevois	Montréal (Granby)	Orogène Appalachen	Cambrien-Ordovicien inférieur
7	Les Bromes	Marchal Foch	Montréal (Lac Bromé)	Orogène Appalachen	Ordovicien inférieur
8	La Mission	Sabrevois	Estrie (Brigham)	Orogène Appalachen	Ordovicien inférieur
9	La Bauge	Marquette	Estrie (Brigham)	Orogène Appalachen	Ordovicien inférieur
10	L'Ange Gardien	Marchal Foch	Région Québec	Plate-forme du St-Laurent	Ordovicien supérieur
11	Sainte-Petronille	Sainte Croix Frontenac	Ile d'Orléans	Orogène Appalachen	Cambrien-Ordovicien inférieur
12	Isle de Bacchus	Marquette Frontenac Marchal Foch	Ile d'Orléans	Orogène Appalachen	Cambrien-Ordovicien inférieur
13	Domaine de la source à Marquette	Marquette	Ile d'Orléans	Orogène Appalachen	Cambrien-Ordovicien inférieur

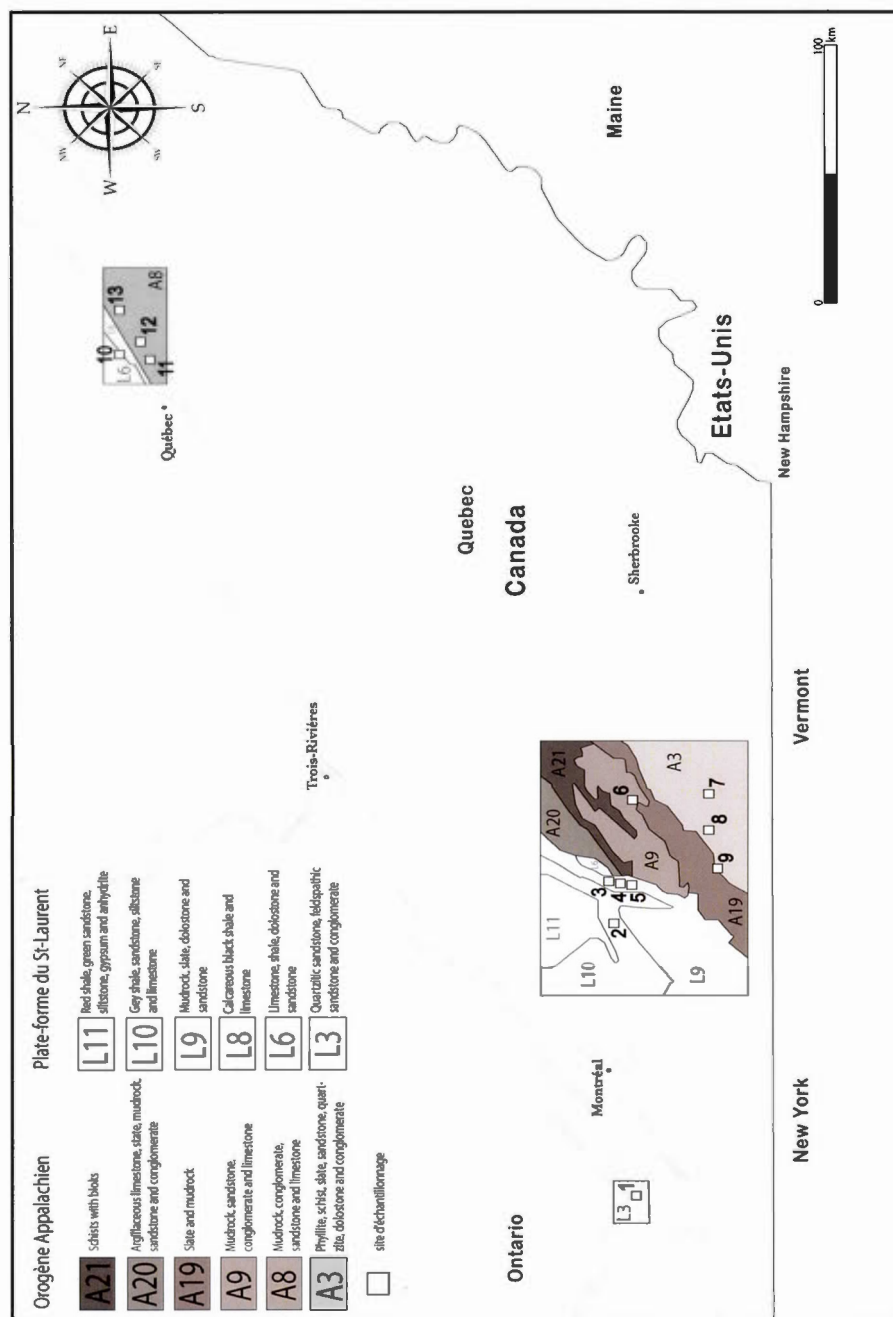


Figure 1.1 Carte géologique de la province du Québec avec les vignobles sélectionnés : (1) Côte de Vaudreuil, (2) Domaine de Lavoie, (3) Artisans du terroir, (4) Les Petits Cailloux, (5) Viticulture A&M, (6) Côte des Limousins, (7) Les Bromes, (8) La Mission, (9) La Bauge, (10) L'Ange Gardien, (11) Saint-Petronille, (12) Isle de Bacchus, (13) Domaine Marguerite.

1.4 Géologie locale

Notre zone d'étude se situe sur deux provinces géologiques du sud-est du Québec, la Plate-forme du Saint-Laurent et les Appalaches, à la marge du bouclier précambrien. Les Appalaches sont constituées de roches déformées datant du Cambrien jusqu'au Carbonifère, qui chevauchent les couches de la Plate-forme du Saint-Laurent et le Grenville le long de la faille Logan (**Figure 1.2**). Les roches de la Plate-forme du Saint-Laurent, plus précisément le secteur des Basses-terres, sont non déformées et datent du Cambrien jusqu'au Dévonien. Ces roches reposent en discordance sur les roches métamorphiques de la province de Grenville du bouclier précambrien (Hocq & Dubé, 1994; P. Tremblay & Bourque, 1991).

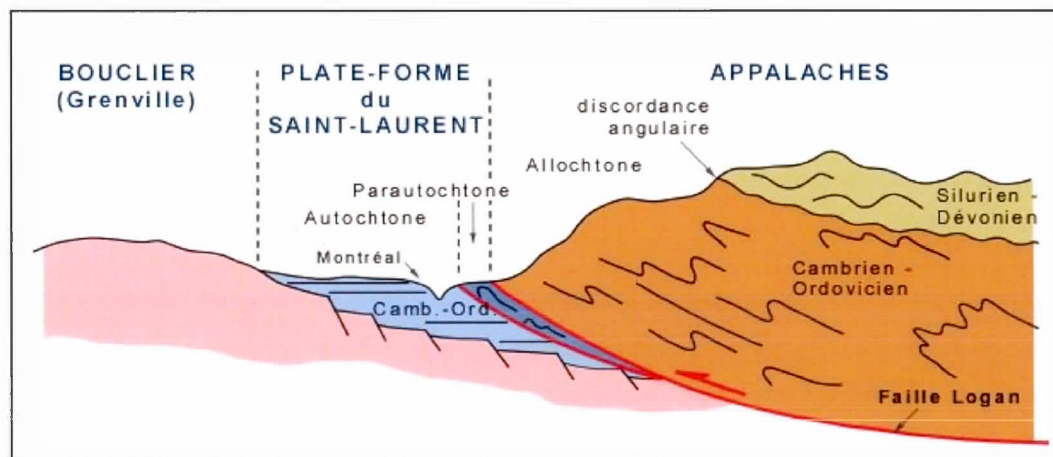


Figure 1.2 Coupe à la hauteur des cantons de l'Est

Au niveau de nos sites d'échantillonnage (Estrie, Montérégie et région de Québec), la province géologique des Appalaches est formée de 2 ensembles (Gauthier et al., 1990; A. Tremblay, Hébert, & Bergeron, 1989) :

- roches sédimentaires et volcaniques (Cambrien-Ordovicien), plissées, faillées et empilées, formées dans un bassin océanique, qui définissent l'orogénèse taconienne ; cet ensemble rocheux caractérise les racines de la chaîne de montagne

- roches sédimentaires et volcaniques (Silurien-Dévonien), moins déformées que l'ensemble précédent, formées dans un bassin moins profond, qui définissent l'orogénèse acadienne ; cet ensemble rocheux correspond à la seconde phase de la formation des Appalaches

Au cours de la glaciation wisconsinienne, la zone des hauts reliefs appalachiens a vu s'individualiser une calotte glaciaire du reste de l'inlandsis, déposant une séquence glaciaire aux caractéristiques essentiellement appalachiennes. Les différentes vallées, façonnées lors des épisodes d'avancées glaciaires, ont canalisé les eaux de fonte, déposant des sédiments fluvioglaciaires.

Les roches sédimentaires qui composent la Plate-Forme du Saint-Laurent sont majoritairement des grès, des dolomies, des calcaires et des schistes (Castonguay, Dietrich, Morin, & Laliberté, 2001), marquant les étapes importantes de l'ouverture du bassin de l'océan Iapetus. Il y a très peu de relief dans cette zone et on y retrouve les plus importantes épaisseurs de sédiments quaternaires. La zone des Basses-Terres du Saint-Laurent montre en surface une séquence argileuse importante, témoignant des faciès sédimentaires profond de la mer de Champlain. Lors de la dernière glaciation, pendant la phase finale de la régression marine et de l'exondation du territoire, la mise en place du système fluvial a déposé de grands ensembles alluvionnaires silto-sableux.

La couverture sédimentaire quaternaire est donc essentiellement composée, dans cette zone d'étude, de till ou de till mince dans les hauts topographiques et de sédiments fluvioglaciaires ou glaciolacustres dans le fond des vallées (Dubé-Loubert, Parent, & Brazeau, 2011).

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

Ce chapitre est consacré aux méthodes d'échantillonnage et à la description des différents protocoles utilisés afin de mesurer les concentrations en Sr et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans le vin, le raisin et le sol (fractions totale et labile).

2.1 Le système Rubidium-Strontium et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Dans les géosciences, et plus particulièrement en géologie, le strontium est couramment utilisé pour la datation absolue à partir du couple Rubidium-Strontium (McCulloch & Wasse, 1978). En effet, ces deux éléments sont présents à l'état de traces dans la croûte terrestre et permettent de dater les plus vieilles roches de la Terre ou les plus vieux cristaux. Le principe de cette datation est basé sur la désintégration (β^-) du ^{87}Rb , élément père radioactif, en ^{86}Sr , élément fils stable en fonction du temps :

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}) \cdot (e^{\lambda t} - 1)$$

Avec λ : constante de décroissance radioactive et t : temps écoulé en années depuis la fermeture du système.

Les isotopes du strontium ont deux principales utilisations : soit la datation, soit le traçage isotopique, par exemple pour lier les produits agricoles avec la géologie sur laquelle la plante a poussé. Le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est un outil extrêmement puissant lors du retraçage d'origine, car il dépend seulement de la roche-mère et du sol. Aucune activité humaine, climatique ou saisonnière ne peut faire varier son ratio, spécialement loin de des zones industrielles (A Rossmann et al., 2000).

Le strontium, élément alcalino-terreux, se retrouve naturellement à l'état de trace dans la croûte terrestre : 0,034%. Le strontium existe dans la nature et possède 4 isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr (isotope radiogénique issu de la désintégration du ^{87}Rb) et ^{88}Sr . Leurs abondances isotopiques sont d'environ 0,56% ; 9,87% ; 7,04% et 82,53% respectivement (Faure, 1986). Le Sr a un comportement géochimique très proche de celui du calcium. Le strontium s'intégrera donc dans les minéraux calciques tels que les plagioclases, l'apatite, le sphène, les pyroxènes calciques et les amphiboles calciques en milieu endogène et la calcite, le gypse, la baritine en milieu exogène. De manière générale, on retrouve le rubidium et le strontium essentiellement dans les matériaux crustaux plutôt que dans le manteau. Lors de la cristallisation fractionnée (cristallisation progressive du magma), les variations de concentrations en rubidium et strontium sont importantes au sein des différentes formations dans la séquence lithologique (**Figure 2.1**). Les premières lithologies issues de la cristallisation fractionnée sont plus calciques et donc plus riches en strontium, alors que dans les derniers liquides formés et les minéraux qui se formeront à partir de ces liquides, la concentration en strontium diminue et la concentration en rubidium augmente tout comme celle du potassium. Les variations de Sr et Rb dans les différentes lithologies entraînent des variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui est directement lié à l'âge géologique et par conséquent à des lieux géographiques, faisant du strontium un traceur naturel efficace (Åberg, 1995; Banner, 2004; White, 2013). Le traçage est donc possible grâce à la présence de réservoirs isotopiques distincts.

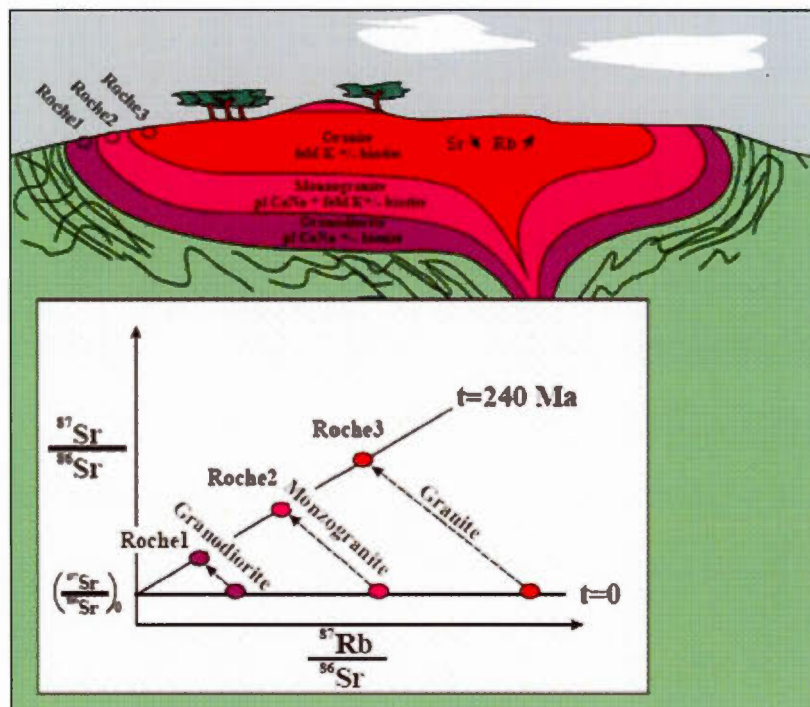


Figure 2.1 Évolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ par rapport à la nature de la lithologie.

La méthode utilisée dans cette recherche est basée sur le principe que les plantes absorbent les éléments bio-disponibles (labiles), dont le strontium, du sol (Comerford, 2005; Johnston & Goulding, 1990). Il faut en effet différencier le strontium présent dans les minéraux du sol, et le strontium bio-disponible assimilable par la plante. En effet, différentes études ont permis de mettre en évidence que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ représente une empreinte géographique optimale dans la nourriture (Asfaha et al., 2011; Camin et al., 2007; Fortunato et al., 2004; Kelly et al., 2005) et les animaux car le strontium est activement impliqué dans le métabolisme des bio-organismes et dans les processus biologiques des plantes sans fractionner significativement les isotopes du strontium (Blum, Taliaferro, Weisse, & Holmes, 2000; Price, Burton, & Bentley, 2002; Stewart, Capo, & Chadwick, 1998). Le rapport

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des tissus végétaux peut donc être directement liée aux cations présents dans le sol.

2.2 Échantillonnage

2.2.1 Raisins

Pour cette étude, nous avons utilisé différents cépages de raisins rouge (type de vigne) : Frontenac, Maréchal Foch, Marquette, Sabrevois et Sainte-Croix. Ces cépages sont reconnus pour leur grande résistance au froid (environ -40°C) et donc parfaitement adaptés au climat du sud du Québec (continental humide à forte amplitude thermique). Le Frontenac est une vigne hybride, créée par l'Université du Minnesota en 1996, à partir du cépage *V. riparia* 89 et du cépage hybride français *Landot 4511*. Le Marquette est lui aussi créé à l'Université du Minnesota, à partir du croisement de deux hybrides, le *Mn 1094* et le *Ravat 262* (Tuck & Gartner, 2008). Le Maréchal Foch est un cépage français obtenu par Eugène Kuhlmann en 1911 en croisant *V. riparia*, *V. rupestris* et *Golddriesling*. Le Sabrevois et le Sainte-Croix sont deux cépages obtenus par Elmer Swenson en croisant *E.S. 283* et *E.S. 193*. Les raisins (1 kg par cépage et par vignoble) ont été ramassés localement au cours de l'été 2012 et conservés dans des sacs ziplockTM à -22°C (Pedneault, 2012).

2.2.2 Vins

Après congélation, les échantillons de raisin ont tous subi le même protocole de vinification, incluant trempage à froid pendant 48 heures, macération pendant 7 jours, fermentation malolactique, filtration et embouteillage. Les produits exogènes utilisés pendant le processus de fermentation incluent du metabisulfite de potassium (Scott Laboratories, Petaluma, CA, États-Unis), de la levure et des bactéries (Lallemend, Montréal, QC, Canada) (Slegers, Angers, Ouellet, Truchon, & Pedneault, 2015).

2.2.3 Sols

Nous avons collecté les sols durant l'été 2014, suivant le protocole suivant (Givelet et al., 2004) : 400g de sol où chacun des cépages a été cultivé dans les différents vignobles. Les échantillons récoltés sont situés le plus proche des racines, à entre 10 à 20 centimètres de profondeur. Les extraits de sol sont ensuite conservés dans des sacs ziplock™ à -4°C.

2.3 Préparations des échantillons

Les échantillons de vins, raisins et sols doivent être totalement mis en solution avant la chimie de séparation du Rb-Sr. Avant de commencer le processus de dissolution, nous cherchons à séparer les composés liquides et la matière organique solide dans les vins et raisins. Toutes les manipulations ont été effectuées dans les laboratoires du Géotop en salle blanche (norme ISO 5; 100 particules/pied²). Les acides nitrique et chlorhydrique ont été produits par distillation (*subboiling*).

2.3.1 Vins et raisins

Pour chaque cépage de chaque vignoble, 4mL de vin et 4g de raisin écrasés ont été chacun placés dans des béchers de téflon Savillex™, puis congelés dans le but de faciliter la sublimation du jus. Ils ont ensuite été placés dans un lyophilisateur de marque LABCONCO de type Freeze Dry System™ où une pompe évacue l'air avec une pression résiduelle à 280×10^{-3} mbar à une température de -40°C durant 3 jours.

2.3.2 Sols

Sur les sols, nous avons procédé à deux analyses différentes : une première sur le strontium total et une autre sur le strontium disponible (labile).

2.3.2.1 Strontium total

En s'appuyant sur un protocole établi (Desrochers, 2012), les échantillons de sol sont mis dans un four à haute température pour éliminer la matière organique.

Nous utilisons des pots en céramique, préalablement chauffés à 600°C pendant 1 heure afin d'éliminer toute contamination et matière organique résiduelle, puis placés sur plaque chauffante pendant 1 heure avec 2 mL d'acide nitrique 6N. Les pots sont ensuite rincés et mis à sécher à l'étuve durant 12 heures. Ensuite, 2,5 g de sédiments sont ajoutés dans chacun des pots puis mis au four à 700°C durant 5 heures. Les échantillons sont finalement broyés avec un pilon et un mortier puis placés dans des béchers en téflon pour la suite des manipulations.

2.3.2.2 Strontium labile

Pour identifier la source possible de strontium du vin et du raisin dans les sols, nous avons aussi étudié le strontium labile qui est biodisponible (Zeien & Brümmer, 1989) et l'avons extrait avec une solution de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 préparée selon le protocole DIN V 19730. Le principe est basé sur le fait que les métaux présents dans la fraction labile du sol forment des complexes d'amines métalliques solubles au cours de l'extraction. La solution NH_4NO_3 mobilise donc davantage d'éléments cationiques dans le sol en raison du processus de sorption spécifique (Ettler, Mihaljevič, Šebek, & Nechutný, 2007). Nous avons suivi un protocole bien établi (Swoboda et al., 2008) : nous ajoutons 5mL de solution NH_4NO_3 à 1mol.L^{-1} à 2g de sol, ensuite les échantillons sont placés sur une plaque vibrante pendant 2h puis centrifugés à 2000 tours par minute pendant 5min. Le surnageant est finalement conservé dans des bécher en téflon SalivexTM, et ne nécessite aucune étape de digestion pour la suite.

2.3.3 Dissolution

Après les étapes de lyophilisation du vin et du raisin, il faut procéder à une étape de digestion de la matière organique (Font, Nowell, Pearson, Ottley, & Willis, 2007; Font et al., 2012). Cette étape est aussi valide pour les sols afin de dissoudre totalement le reste de matière organique. Nous ajoutons dans les béchers où se trouvent nos échantillons un mélange de 1mL d'acide chlorhydrique HCL 6N et 1mL

d'acide nitrique HNO_3 15N pendant 24h. En fin de dissolution, pour accélérer le processus, nous ajoutons du peroxyde d'hydrogène ultra pur (ULTREX®II, J.T. Baker). Ensuite les béchers sont placés sur une plaque chauffante pendant 24h pour une étape d'évaporation. Ces deux étapes sont répétées jusqu'à dissolution totale (cela peut durer jusqu'à 30 jours pour le vin et le raisin). Une aliquote est prélevée pour effectuer la mesure des concentrations en Sr.

2.3.4 Séparation Rb-Sr

Lorsque la dissolution est totale, la prochaine étape consiste à séparer le rubidium du strontium. C'est une opération critique car le ^{87}Rb présente une interférence isobarique avec le ^{87}Sr lors de l'analyse au spectromètre. 0,5mL de résine Sr-spec (50-100 μm , Eichrom) sont déposés dans une colonne Bio-spin™ de 1mL. Les échantillons sont repris dans 1mL de HNO_3 3N, passés aux ultra-sons 10min, centrifugés 10min et finalement chargés dans les colonnes de séparation. La procédure de l'élution du strontium est présentée dans le **Tableau 2.1**. L'étape de l'élution est répétée une seconde fois pour maximiser l'élimination du rubidium (étape de purification).

Tableau 2.1 Élution du strontium

Élution du Sr (Sr.spec)					
H_2O distillée	3N HNO_3			H_2O distillée	
3*1mL	3*1mL	1mL	6*1mL	3*1mL	2*1mL
Lavage	Conditionnement	Charger l'échantillon	Lessivage des impuretés	Récupérer le Sr	Lavage

2.4 Analyse du Strontium

Les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des échantillons de raisins, de vins, du sol (Sr total et labile) ont été mesurés sur un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) de marque Thermo Fischer ScientificTM modèle Triton plusTM en mode multi collection sur cages Faraday (avec une résistance de 10^{11} ohms). Les échantillons sont repris dans 1 μL de HNO_3 8N et déposés sur un filament de rhénium (préalablement dégazé) avec un activateur de tantale (Birck, 1986). Les mesures des rapports ont été corrigés (par rapport au fractionnement) en normalisant $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Les analyses du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard NBS 987 (provenant d'un carbonate) donne une moyenne de 0.71025 (± 0.00003 , 2σ , $n = 16$). Les différents lavages, la lyophilisation, la procédure d'élimination de la matière organique au four et la chimie totale donne un niveau des blancs des concentrations inférieures à 50 pg de strontium, ce qui est négligeable comparé à la concentration de nos échantillons de vins, raisins et sols (>500 ng). Les concentrations sont mesurées sur un ICP-MS, spectromètre de masse à secteur magnétique où l'ionisation est faite par plasma induit, de marque Nu Instruments et de modèle Attom.

CHAPITRE III

STRONTIUM ISTOPE CHARACTERIZATION OF WINES FROM QUEBEC, CANADA

Auteurs : Vinciguerra Victor^a, Stevenson Ross^a, Pedneault Karine^b, Poirier André^a,
Hélie Jean-François^a, Widory David^a

^a*Université du Québec à Montréal, 201 Avenue Président Kennedy, Montréal case postale 8888,
Canada*

^b*Centre de développement bioalimentaire du Québec, 1642 rue de la Ferme, La Pocatière, QC, G0R
1Z0, Canada*

3.1 Abstract

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios were measured on grape, wine and soil samples collected in 13 commercial vineyards located in three major wine producing areas of Quebec (Canada). The soils yield Sr isotope ratios that are intimately related to the local geology and unambiguously discriminate the different producing areas. A strong relationship exists between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of the wine and the grapes. This suggests that the vinification process does not alter the overall Sr budget. Although the Sr isotope ratios of the grapes do not show a strong correlation with the bulk Sr isotope composition of the soil, they do correlate strongly with the Sr isotope composition contained in the labile fraction of the soil. This indicates that the labile fraction of the soil represents the Sr reservoir available to the plant during its growth. This study demonstrates that the Sr isotope approach can be used as a viable tool in forensic science for investigating the provenance of commercial wines.

3.2 Introduction

The certification of food products, their authenticity and origins has become a growing priority amongst consumers and producers. This is especially true for wines whose commercial value is associated with their region of production. The strong association of wine and terroir led to the creation of protected geographic appellations in major wine producing areas worldwide. In Quebec (Canada), the wine industry has been developing rapidly over the last decade [1]. Current wine production regulations allow for the addition of up to 15% of grapes from outside of the production region [2]. However, in order to protect and increase the value of locally produced wines and strengthen the local market, the Quebec government has been working on the application of a Protected Geographical Appellation label which will require 100% of the grapes to be derived from the production region [3]. The differentiation of the different Quebec wine terroirs and the different wine terroirs around the globe necessitates the development and implementation of forensic tools to link wines to

their terroir. A number of different analytical techniques have been evaluated for the purpose of wine authentication such as major and trace elements [4-6], pH-values, radioactivity [7], stable isotopes [8], infrared spectroscopy and DNA markers [9] and Sr isotopes. Strontium isotopes reflect the local geological conditions of the wine terroir and may therefore be linked to the origin of the grape used for wine production. The Sr isotope composition of terrestrial vegetation is dominated by the Sr isotope ratio of labile Sr in the soil, which is influenced by the age and composition of the bedrock and till [10-12], soil water properties and atmospheric inputs [13, 14]. Biological processes of the plant do not fractionate radiogenic Sr isotope ratios [15]. For example, Sillen et al. [16] studied the Sr isotope compositions of labile Sr in the soil and in the plants growing in a defined geographic area and found differences of up to 0.5% in the corresponding $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, which they interpreted to reflect variations in the amounts of dust, differential weathering of the underlying rocks and the proportion of soil constituents contributing to the overall Sr budget in the soil.

The correlation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios between soil and plant, make it an interesting tool for tracing the provenance of agricultural produce such as grapes and wine [17]. This method is based on the principle that plants absorb labile elements in the same isotopic proportions that occur in the soil [18-19] and that Sr isotopes can be used as a proxy for labile base cations in tracing the source of soils nutrients in the soil-plant system [20, 21]. Several studies have demonstrated that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is an optimal geographic footprint for food and animal products because Sr is actively involved in the metabolism of the plants but undergoes little fractionation during the various biological processes involved in plant development [14, 15, 22-33]. Variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in wine have been used to differentiate the geographic origin of wines in wine-producing countries such as Italy [34-37], Romania [38], Germany [39, 40], South Africa [41], Argentina [42] and France [13, 43].

This study provides new Sr isotope data for soils, grapes and wine derived from 13 vineyards from different regions of Quebec that i) demonstrate the continuity of the isotope composition from the soil, through the grapes to the wine, and ii) provide constraints for determining the geographic origin of locally produced wines.

3.3 Materials and methods

3.3.1 Sampling strategy

Soil, grape and wine samples were derived from 13 vineyards located in different wine producing areas of the Quebec province (Canada) and are listed in **Table 4.1**. The geographic areas selected for the study are the Estrie, the Montérégie and the Quebec City regions, including the Island of Orleans (**Figure 4.1**). These regions are underlain by distinct geological formations with well-defined ages: the St-Lawrence Platform (upper and middle Ordovician) and the Appalachian Orogeny (Cambrian and lower Ordovician). The St-Lawrence Platform within the study area consists predominantly of non-deformed Cambrian-Devonian sedimentary rocks that overlay Precambrian metamorphic rocks of the Grenville Province [44-46]. The Appalachian province consists of deformed Cambrian and Paleozoic volcanic and sedimentary units that were thrust over the St-Lawrence Platform and Grenville Province along the Logan Fault. The sampled vineyards in the Estrie and Quebec City area are underlain by rocks of the Appalachian province and consists of 2 distinct lithologies [47] : i) Cambrian-Ordovician sedimentary and volcanic rocks that were formed in an ocean basin and subsequently, folded, faulted and stacked during the Taconic orogeny; this lithology characterizes the base of the mountain; and ii) less distorted Silurian-Devonian sedimentary and volcanic rocks that formed in a shallower basin and were deformed during the Acadian orogeny. The vineyards of the Montérégie region are largely underlain by sedimentary rocks of the St-Lawrence Platform are mostly sandstone, dolomite, limestone and shale [48]. Large variations

in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ are thus expected based on the broad range of lithologies and geological ages found within the study.

Tableau 3.1 Samples : list of vineyards (name, grape, region, geology)

Name	Grape	Region	Geology
(1) Côte de Vaudreuil	Sabrevois	Monterégie (Vaudreuil)	St-Lawrence platform
(2) Domaine de Lavoie	Sainte Croix Maréchal Foch	Monterégie (Rougemont)	St-Lawrence platform
(3) Les Artisans du terroir	Marquette	Monterégie (St-Paul)	St-Lawrence platform
(4) Les Petits Cailloux	Sainte Croix	Monterégie (St-Paul)	St-Lawrence platform
(5) Viticulture A et M	Marquette	Monterégie (St-Paul)	St-Lawrence platform
(6) Côte des Limousins	Sabrevois	Monterégie (Granby)	Appalachian platform
(7) Les Bromes	Maréchal Foch	Monterégie (Lac Brome)	Appalachian platform
(8) La Mission	Sabrevois	Etrie (Brigham)	Appalachian platform
(9) La Bauge	Marquette	Etrie (Brigham)	Appalachian platform
(10) L'Ange Gardien	Maréchal Foch	Région Québec	St-Lawrence platform
(11) Sainte-Petronille	Sainte Croix Frontenac	Ile d'Orléans	Appalachian platform
(12) Isle de Bacchus	Marquette Frontenac Maréchal Foch	Ile d'Orléans	Appalachian platform
(13) Domaine de la source à Marguerite	Marquette	Ile d'Orléans	Appalachian platform

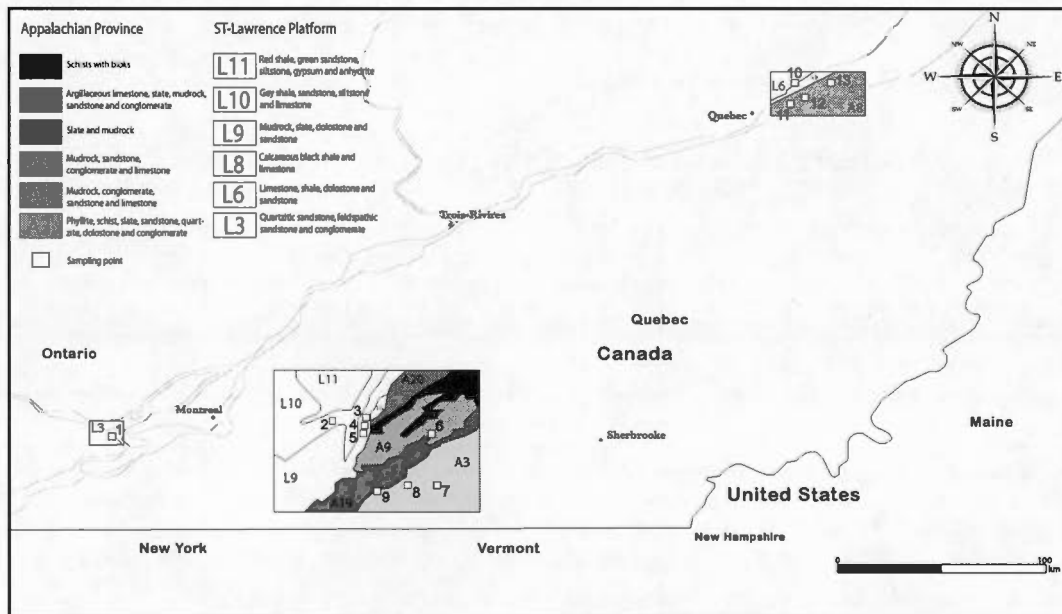


Figure 3.1 Geological map of the Quebec province showing collected vineyards locations: (1) Côte de Vaudreuil, (2) Domaine de Lavoie, (3) Artisans du terroir, (4) Les Petits Cailloux, (5) Viticulture A&M, (6) Côte des Limousins, (7) Les Bromes, (8) La Mission, (9) La Bauge, (10) L'Ange Gardien, (11) Saint-Petronille, (12) Isle de Bacchus, (13) Domaine Marguerite.

For this study, different varieties of red grapes were collected: Frontenac, Maréchal Foch, Marquette, Sabrevois and St. Croix. These varieties are grown in the Quebec province because they can tolerate cold winters (-30°C) [49]. The Frontenac (*V. riparia* 89 x French grape Landot 4511) and Marquette (*Mn* 1094 x Ravat 262) grapes are hybrid grapes that were created by the University of Minnesota in 1996 [50]. Maréchal Foch (*V. riparia* x *V. rupestris* x Goldriesling) grape is a French grape variety developed by Eugene Kuhlmann in 1911 [51]. The Sabrevois and St. Croix (*ES* 283 x *ES* 193) grapes were developed by Elmer Swenson [52]. The grape samples were locally hand-picked during the summer 2012. In the laboratory all grape samples underwent the same winemaking protocol, which included a cold-soak

(48 hours), on-skin fermentation (7 days), malolactic fermentation, filtration and bottling. Exogenous products used during the fermentation process included potassium metabisulfite (Scott Laboratories, Petaluma, CA, United States), yeast and bacteria (Lallemand, Montréal, QC, Canada) [49].

3.3.2 Strontium analysis

Soil samples were collected using a stainless steel shovel [53] at 0–20 cm depth intervals during summer 2014. Grape and soil samples were placed in clean plastic bags and wine samples in pre-washed 50 mL plastic centrifugal tubes. Wine and grape samples were frozen at -22°C and soil samples stored at 4°C. Ultrapure reagent acids (HCl, HNO₃, HF) used in the analyses were obtained through sub-boiling distillation. The grape and wine samples were first lyophilized in a LABCONCO Freeze Dry System™ to remove both water and alcohol. For the soil and grape analysis 4 g of samples were weighted into a beaker, and 4 ml for the wine samples.

In order to evaluate the different Sr reservoirs available in the soil available for the plant, we investigated both the total and labile Sr fractions in the soil samples. Soil samples for bulk Sr analysis were heated for 6 hours at 700°C to eliminate organic matter. The labile Sr was extracted following the standard DIN V 19730 protocol [54] using an ammonium-nitrate (NH₄NO₃) solution. During the extraction, metals in the soil will form soluble metal amine complexes [55] and the mobilisation efficiency of soil cations by NH₄NO₃ is typically superior to deionised water [56]. 5mL of 1N NH₄NO₃ were added to 2 g of soil. Samples were then shaken for 2 hours and centrifuged at 2000 rpm for 15 min. The supernatant was collected for subsequent Sr purification steps.

Purification of the Sr was performed in class-100 clean laboratory and the analytical procedures adapted from Stevenson et al. [57]. The organic matter in wine and grape samples was dissolved by adding 2mL of aqua regia (3:1 HCl/HNO₃) and

1mL of ultrapure hydrogen peroxide (H_2O_2) (ULTREX®II, J.T. Baker) for 24h. Samples were then evaporated to dryness. This sequence was repeated until complete oxidation of the organic matter was attained.

Due to its isobaric interference with Sr, Rb was removed from the samples by cation exchange chromatography using a 0.5 ml Sr-spec resin (50–100 mesh, Eichrom) in a 1mL Bio-Rad™ column. 1mL of 3N HNO_3 were added to dried samples, which were placed in an ultrasonic bath for 10 min and then centrifuged for 10 min before loading onto the separation columns.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios in soil, wine and grape samples were measured by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) on a Thermo Triton Plus™ multi-collector system model on Faraday type detectors ($10^{11} \Omega$ resistance). Samples in a 1 μL 8N HNO_3 solution are loaded with a tantalum activator on a rhenium filament (Birck, 1986). The measured Sr isotope ratios were fractionation-corrected by normalizing to a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratio of 0.1194. Analyses of the NIST SRM-987 standard material gave an average $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of 0.71025 (± 0.00003 , 2σ , $n = 18$). The total chemistry procedure blank was less than 50 pg of Sr which is considered negligible compared to the sample yields (>500 ng).

3.4 Results and discussion

3.4.1 Sr isotope ratio for wine-grape correlation

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of wines and grapes from which they were produced are reported in **Table 4.2** and presented in **Figure 4.2**.

Table 3.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wine and grape samples

Vineyards	Grape	Wine	2 σ	Grape	2 σ
Ste-Petronille	Sainte Croix	0.71395	0.00002	0.71257	0.00115
Ste-Petronille	Frontenac	0.71305	0.00002	0.71253	0.00002
Marguerite	Marquette	0.71206	0.00001	0.71206	0.00002
Isle de Bacchus	Marquette	0.71513	0.00002	0.71522	0.00001
Isle de Bacchus	Frontenac	0.71351	0.00002	0.71373	0.00003
Isle de Bacchus	Foch	0.71546	0.00001	n.d.*	n.d.
L'Ange Gardien	Foch	0.71018	0.00002	0.70954	0.00003
Viticulture A et M	Marquette	0.71018	0.00001	0.71026	0.00002
Les Artisans	Marquette	0.71013	0.00001	0.70994	0.00001
Les Petits Cailloux	Sainte Croix	0.71138	0.00001	0.71070	0.00001
De Lavoie	Sainte Croix	0.71078	0.00001	0.71046	0.00002
De Lavoie	Foch	0.70988	0.00001	0.70987	0.00003
Les Bromes	Foch	0.71108	0.00001	0.71093	0.00016
Limousins	Sabrevois	0.71306	0.00002	0.71330	0.00002
Vaudreuil	Sabrevois	0.71021	0.00001	0.70945	0.00002
La Bauge	Marquette	0.71072	0.00002	0.71065	0.00002
La Mission	Sabrevois	0.71437	0.00003	0.71482	0.00002

*not determined

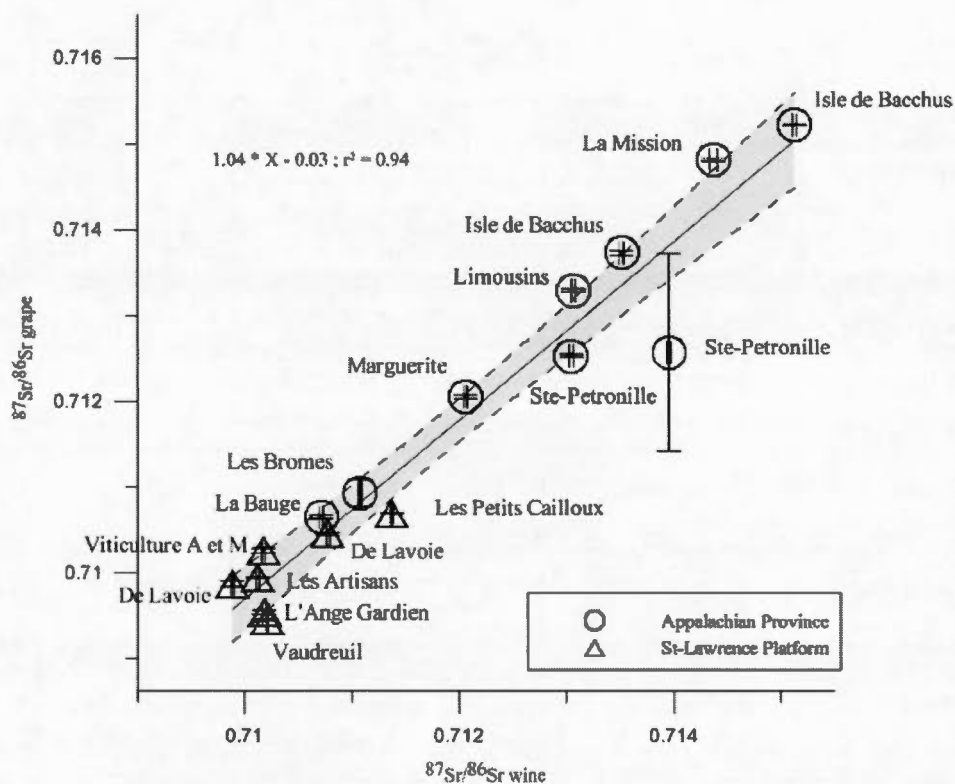


Figure 3.2 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in wine and the grapes from which they were processed. By considering R^2 values, 94% of the total variance in wine is explained by variation in grape. The dashed curve lines represent the confidence interval 95% chance of containing the true regression.

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios for the grapes range from 0.70987 to 0.71522 and for the wine range from 0.70988 to 0.71546. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of the grapes and wine are very similar for a given vineyard. For example, the values obtained from Marguerite vineyard in grape (0.71206 ± 0.00002) and wine (0.71206 ± 0.00001) overlap within analytical uncertainty. Figure 2 illustrates a strong positive linear relationship between the ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wines and in the corresponding grapes:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{grape}) = 1.04 * ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{wine}) - 0.03 ; r^2=0.94 ; n=16$$

The near 1:1 slope indicates that the winemaking process does not modify the overall strontium budget (i.e. no strontium is added during the vinification process. included washing with sulphite) and that the wine is isotopically representative of the grape and vine from which the wine is made. By considering R^2 values, 94% of the total variance in wine is explained by variation in grape. The dashed curve lines represent the confidence interval 95% chance of containing the true regression. This correlation has implications for forensic applications in that, wine samples are just as representative of the terroir as the grapes and/or vines. This is particularly important for old vintage, grape varieties or vine that are no longer available.

Figure 4.3 reports variations of Sr concentrations and isotope ratios in wine and grape samples. Results from both wine and grapes plot on two distinct lines with very similar slopes (~ 0.0004 ; $r^2=0.67$ and 0.73 for wine and grapes, respectively) showing that Sr is undergoing a concentration effect during the winemaking process.

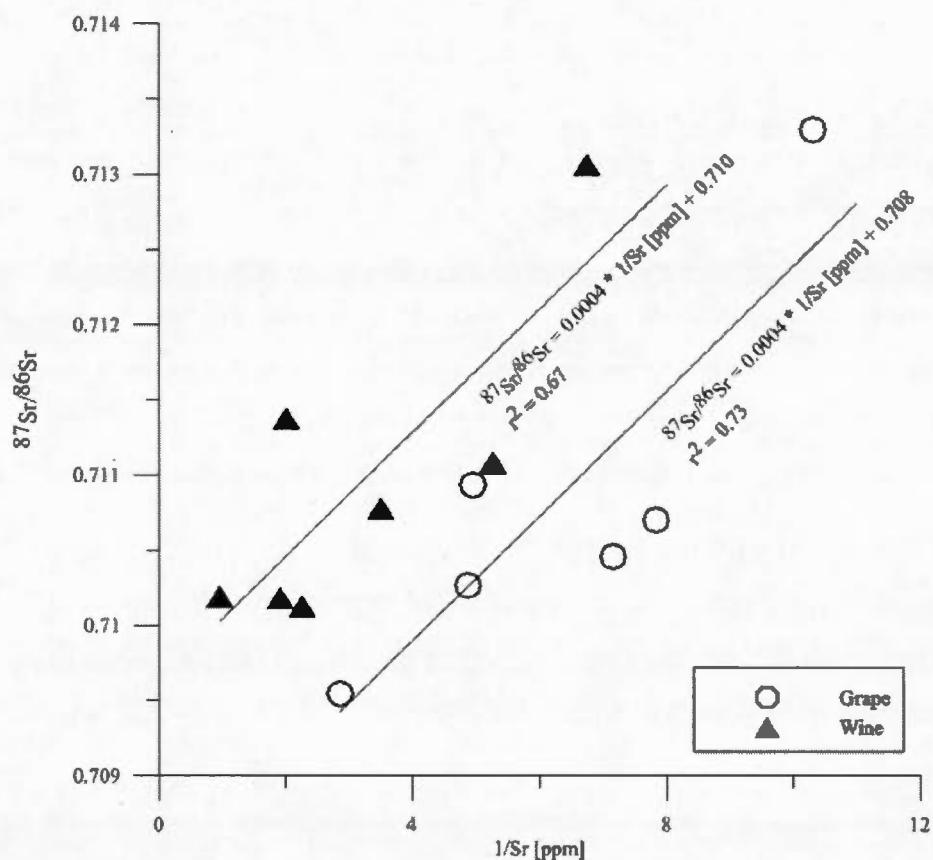


Figure 3.3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values against reciprocal of Sr content in wine and grape.

3.4.2 Sr isotope ratios in grapes and soils

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the soils (bulk soil and labile Sr) are presented in **Table 4.3**. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of the bulk soils range from 0.71203 to 0.73418 and for the labile fraction range from 0.70979 to 0.71494. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of the bulk Sr in the soils are significantly different from the ratios of the labile Sr and

the labile Sr fraction in the soil is less radiogenic than the bulk Sr fraction. However, vineyards with more radiogenic bulk soil $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios also have more radiogenic labile Sr fractions.

Table 3.3 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in soils (total Sr and labile Sr)

Vineyards	Grape	total	2 σ	labile	2 σ
Ste-Petronille	Sainte Croix	0.73418	0.00002	n.d.*	n.d.
Ste-Petronille	Frontenac	0.73230	0.00001	n.d.	n.d.
Marguerite	Marquette	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isle de Bacchus	Marquette	0.72666	0.00001	0.71546	0.00002
Isle de Bacchus	Frontenac	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Isle de Bacchus	Foch	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
L'Ange Gardien	Foch	0.72186	0.00002	0.71012	0.00002
Viticulture A et M	Marquette	0.71538	0.00002	0.71036	0.00002
Les Artisans	Marquette	0.71578	0.00001	0.70979	0.00002
Les Petits Cailloux	Sainte Croix	0.71203	0.00004	0.71494	0.00002
De Lavoie	Sainte Croix	0.71267	0.00002	0.71211	0.00002
De Lavoie	Foch	0.71310	0.00002	0.70986	0.00001
Les Bromes	Foch	0.71571	0.00003	0.71174	0.00003
Limousins	Sabrevois	0.71964	0.00002	0.71335	0.00002
Vaudreuil	Sabrevois	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
La Bauge	Marquette	0.71746	0.00002	n.d.	n.d.
La Mission	Sabrevois	0.72345	0.00002	0.71363	0.00007

*not determined

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of soils (labile Sr) and grapes from which they were produced are presented in **Figure 4.4**.

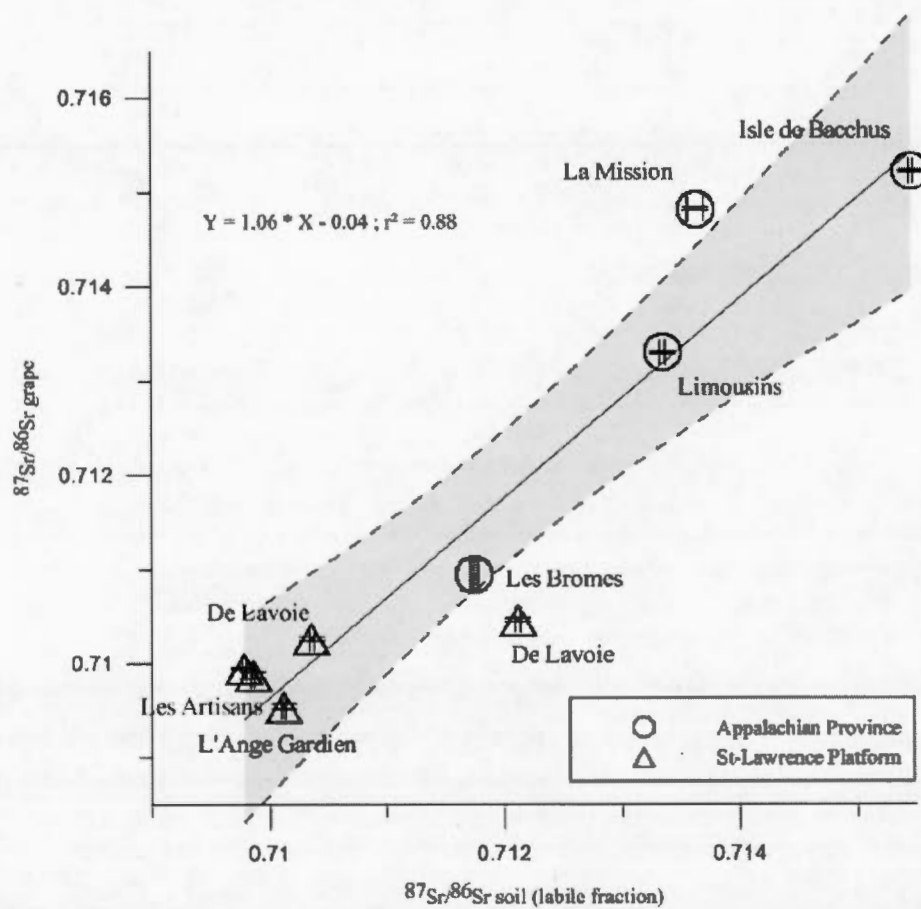


Figure 3.4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in soil (labile fraction) and the grapes from which they were processed. The dashed curve lines represent the confidence interval 95% chance of containing the true regression.

The observed variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in soils and grapes suggests a strong relationship between the grapes and the geology. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios of the grapes overlap the values of the soils (labile fraction) for Isle de Bacchus, L'Ange Gardien, Viticulture A&M, les Artisans du terroir, De Lavoie, Les Bromes, Côte du Limousin and Limousin vineyards. In the case of Les Petits cailloux vineyards, a large variation is observed between the grapes (0.71070 ± 0.00001) and the labile fraction in soil (0.71494 ± 0.00002). Results showed a positive linear relationship between the ratios of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the labile fraction and in the corresponding grapes:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{grape}) = 1.06 * ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{Sr labile soil}) - 0.04 ; R^2=0.88 ; n=9$$

By considering R^2 values, 88% of the total variance in grape is explained by variation in soil. The grapes are isotopically representative of the soil from which they are grown, thus linking the geology to the produce. **Figure 4.5** (labile Sr vs wine) indicates that the wine can also be directly linked to the terroir in which it is grown by Sr isotopes. The correlation between the wine and grapes and that between the grapes and the soil (labile fraction) decreases ($R^2 = 0.94$ to 0.88). the heterogeneity of soils may explain this dispersion.

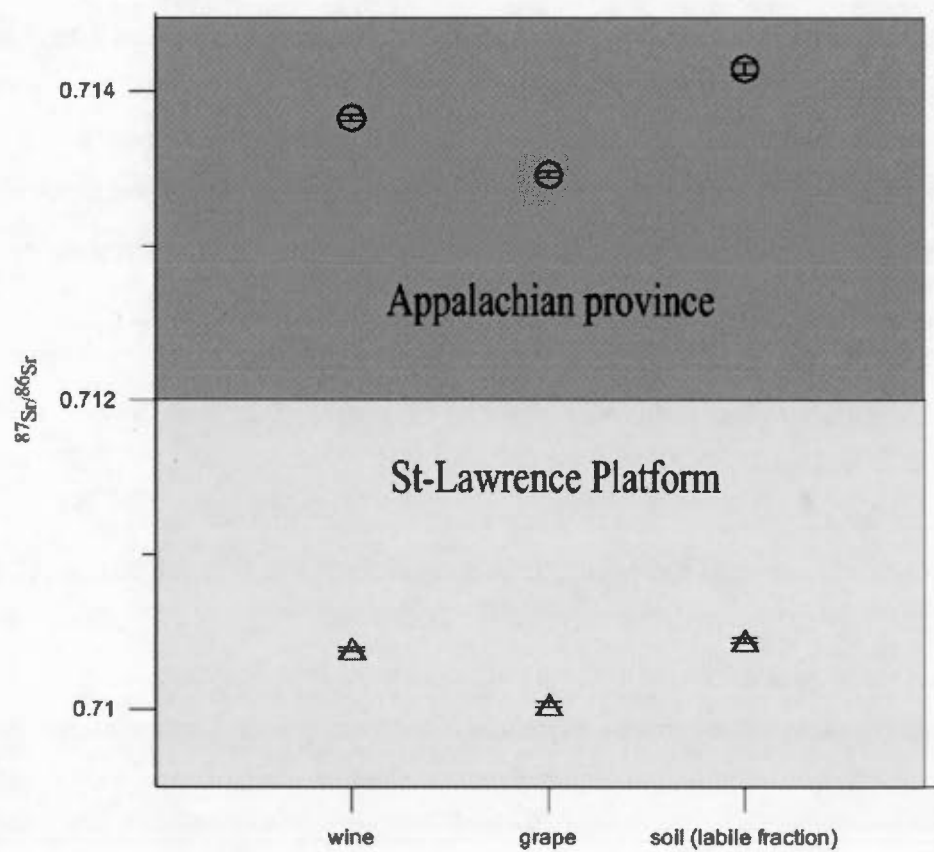


Figure 3.5 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ average variations in wine, grape and soil (labile fraction) from vineyards on St-Lawrence platform and vineyards on Appalachian province.

3.4.3 Geology and provenance

The results underline the importance of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as a geological tracer because the ratios reflect the underlying geology. Vineyards located in the St. Lawrence Lowlands (Domaine de Lavoie, Les Artisans du Terroir, Les Petits Cailloux, Côte de Vaudreuil, Viticulture A&M and L'Ange Gardien) generally have lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in wine, grape and soil compared to vineyards located in the Appalachian Orogen (Marguerite, Saint-Petronille, Isle de Bacchus, Côte du Limousin and La Mission vineyards). The higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of vineyards from the Appalachian Orogen are consistent with the older geological ages associated with the Appalachian Orogen and the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of vineyards in the St. Lawrence Lowlands are consistent with the slightly younger ages and abundance of carbonate rocks in the St. Lawrence lowlands. The average variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wine, grape and soil (labile fraction) are presented in Figure 5. Exceptionally, two vineyards (Les Bromes and La Bauge) from the Appalachian Orogen yield $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios similar to those of the St-Lawrence Lowlands. These vineyards overly complex geological features (faults or contacts) that bring different rock types into contact possibly resulting in a mixture of geological sources or overly a complex glacial sedimentary sequence.

Figure 4.6 shows the Sr isotope ratios measured in grape and in the labile and total fractions of the corresponding soils. Samples are divided in three families:

- Côte des Limousins and Domaine de Lavoie vineyards are the only samples where the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in grape match, within analytical errors, the values of the corresponding labile fraction. It implies that 100% of the Sr present in the grape was extracted from the labile fraction of the soil.
- For Isle de Bacchus, les Bromes, l'Ange Gardien and Viticulture A&M vineyards, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the grape is less radiogenic than in the labile fraction. This may result from: i) the input of Sr from local meteoric waters

(average value of 0.7096 ± 0.0002 [59]), and/or ii) the input of Sr from mineral fertilizers (ranging from 0.7080 to 0.7115 [60-62]).

- For La Mission and les Artisans du terroir vineyards, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the grape is more radiogenic than in the labile fraction. This trend has already been observed in previous studies [37-63]. Two hypotheses may explain this (rainwater and mineral fertilizers cannot contribute as their $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ is less radiogenic [64]): i) the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ we measured in the labile fraction does not reflect the overall natural Sr isotope variability within this fraction of the soil, ii) part of the Sr that the plant is absorbing during its growth, at the end, may also be extracted from the Sr contained in the bulk soil, which is always more radiogenic (Figure 6). If the plant is indeed capable of extracting Sr from the bulk soil a simple mass balance equation provides an estimate of the contribution from the bulk soil end-member: $C = (C_1 + qC_2) / (1 + q)$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (C_1^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} + q C_2^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_2) / (C_1 + qC_2)$, where C_1 , C_2 , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_1$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_2$ represent the concentrations and isotope ratios of the mixing components (m_1 and m_2), and q their mixing ratio m_1/m_2 . For the Artisans du terroir sample calculations show that about 0.2% of the Sr in the grape may then come from the bulk soil (Figure 4.7).

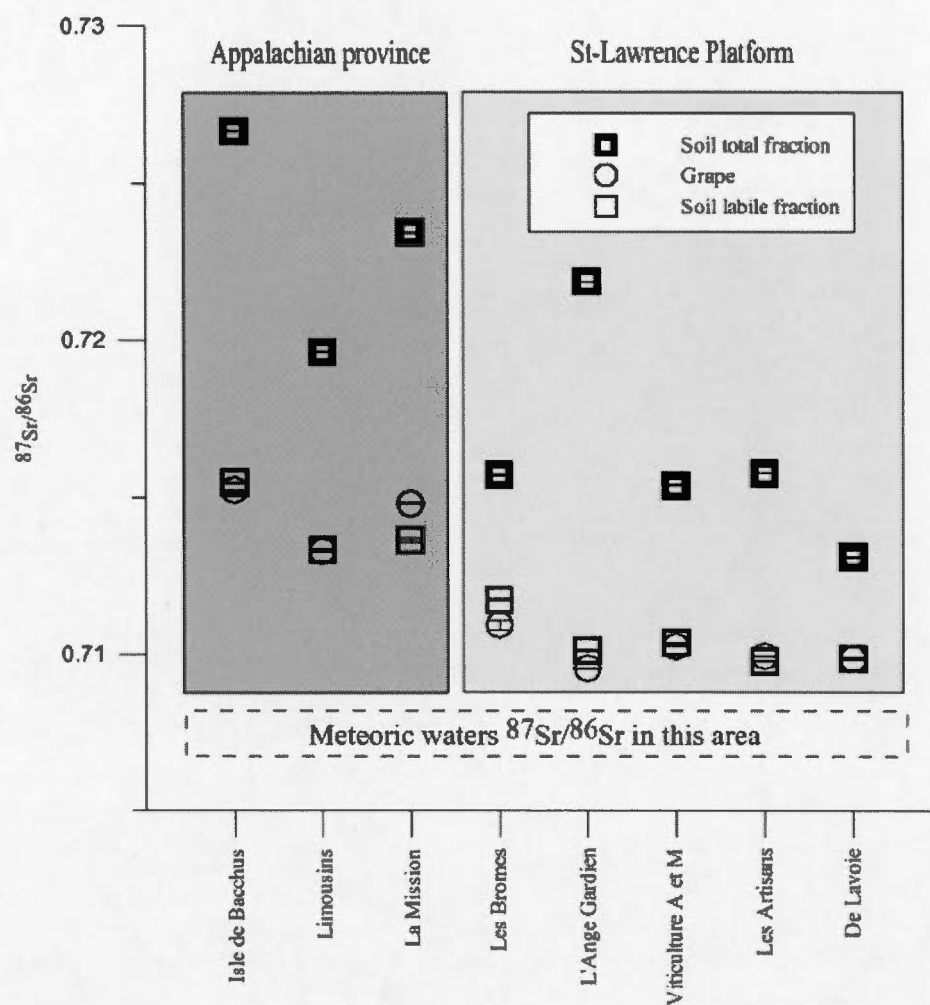


Figure 3.6 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in grape and soil (total and labile fraction).

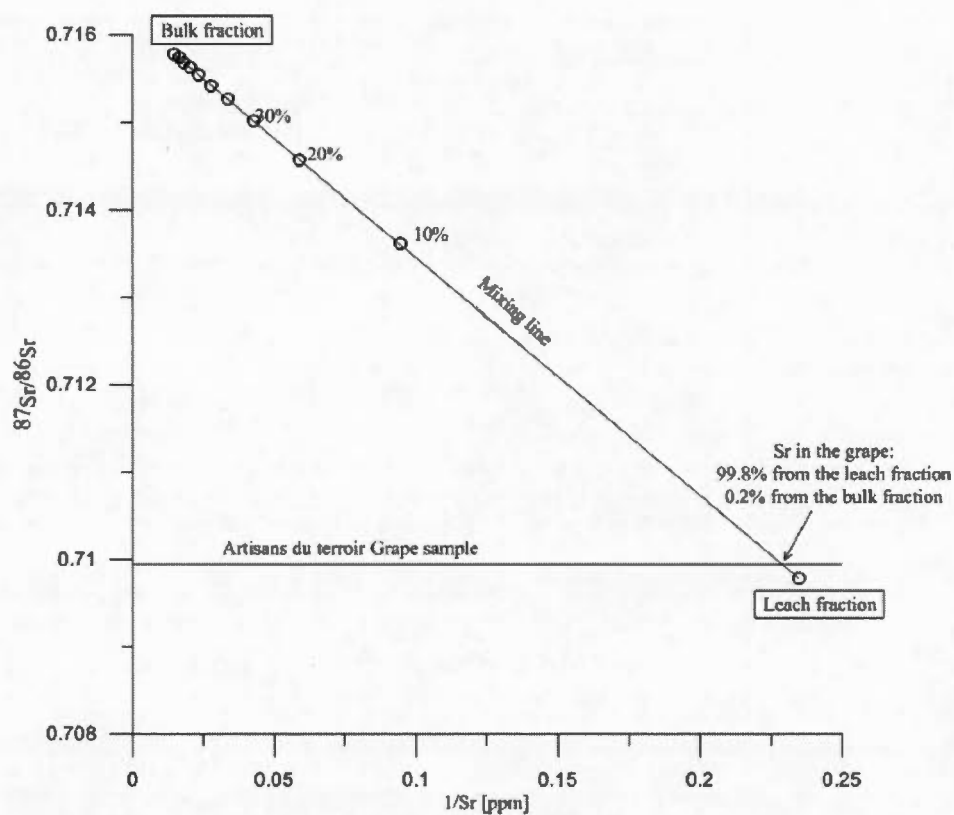


Figure 3.7 Sr mixing model between bulk and leach fractions end-members for the Artisans du terroir vineyard. The 0.70994 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value in the grape is also reported. The mass balance equation shows that 0.2% of the Sr may then originate from the bulk fraction of the soil.

3.5 Conclusion

We analysed Sr concentrations and isotope ratios in the grape, wine, total and labile soil fractions of 9 distinct vineyards in the Québec province in order to assess the possibility of using them as a tool to precisely determine the authenticity and origin of local wines. Results show a rough 1:1 linear relationship between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the wine, in the grapes and in the labile Sr fraction of soil. It confirms that the winemaking process does not alter the overall Sr budget and implies that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the wine is actually representative of the grape from which it was made. Sr isotope ratios in grapes and in the labile fraction of the soil are in general close to identical ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{grape}} = 1.06 \times ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{labile}} - 0.04$; $r^2 = 0.88$). Still, our results show that for some samples a slight fraction (0.2%) of the Sr present in the plant may come from the bulk soil.

Our results confirm that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios can be used to track the geographical origin of wine, discriminate between wine production regions, and be used to characterize for forensic purposes.

3.6 Bibliography

1. Pedneault, K., M. Dorais, and P. Angers, *Flavor of cold-hardy grapes: Impact of berry maturity and environmental conditions*. Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(44): p. 10418-10438.
2. Anonyme. *Règlement sur le vin et les autres boissons alcooliques fabriqués ou embouteillés par un titulaire de permis de fabricant de vin; Loi sur la Société des alcools du Québec (chapitre S-13, a. 37)*.
3. Anonyme. *Loi sur les appellations réservées et les termes valorisants (c. A-20.03) et de l'Art.2, du Règlement sur les appellations réservées (c. A-20.03, r.2)*.

4. Castineira, M., et al., *Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS*. Fresenius' journal of analytical chemistry, 2001. **370**(5): p. 553-558.
5. Galani-Nikolakaki, S., N. Kallithrakas-Kontos, and A. Katsanos, *Trace element analysis of Cretan wines and wine products*. Science of the total environment, 2002. **285**(1): p. 155-163.
6. Lara, R., et al., *Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES*. Food and Chemical Toxicology, 2005. **43**(2): p. 293-297.
7. Hubert, P., M. Pravikoff, and J. Gaye, *Possibility of wine dating using the natural Pb-210 radioactive isotope*. Journal of environmental radioactivity, 2015. **142**: p. 132-135.
8. Allen, M.S., M.J. Lacey, and S. Boyd, *Determination of methoxypyrazines in red wines by stable isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994. **42**(8): p. 1734-1738.
9. Siret, R., et al., *Toward the authentication of varietal wines by the analysis of grape (Vitis vinifera L.) residual DNA in must and wine using microsatellite markers*. Journal of agricultural and food chemistry, 2000. **48**(10): p. 5035-5040.
10. Banner, J.L., *Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy*. Earth-Science Reviews, 2004. **65**(3): p. 141-194.
11. White, W.M., *Geochemistry*. 2013: John Wiley & Sons.
12. Faure, G., *Principles of isotope geology: New York*. John Willey, 1986.
13. Barbaste, M., et al., *Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS)*. Journal of analytical atomic spectrometry, 2002. **17**(2): p. 135-137.
14. Stewart, B.W., R.C. Capo, and O.A. Chadwick, *Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling*. Geoderma, 1998. **82**(1): p. 173-195.
15. Capo, R.C., B.W. Stewart, and O.A. Chadwick, *Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods*. Geoderma, 1998. **82**(1): p. 197-225.

16. Sillen, A., et al., *$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in modern and fossil food-webs of the Sterkfontein Valley: implications for early hominid habitat preference.* *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998. **62**(14): p. 2463-2473.
17. Åberg, G., *The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies*, in *Biogeochemical Monitoring in Small Catchments*. 1995, Springer. p. 309-322.
18. Comerford, N., *Soil factors affecting nutrient bioavailability*, in *Nutrient Acquisition by Plants*. 2005, Springer. p. 1-14.
19. Johnston, A. and K. Goulding. *The use of plant and soil analyses to predict the potassium supplying capacity of soil.* in *Development of K-fertilizer recommendations. Proceedings of the 22nd Colloquium of the International Potash Institute, International Potash Institute Bern Switzerland*. 1990.
20. Bailey, S.W., et al., *Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes.* *Water Resources Research*, 1996. **32**(3): p. 707-719.
21. Drouet, T., et al., *Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium.* *Geoderma*, 2005. **126**(3): p. 203-223.
22. Asfaha, D.G., et al., *Combining isotopic signatures of $n(^{87}\text{Sr})/n(^{86}\text{Sr})$ and light stable elements (C, N, O, S) with multi-elemental profiling for the authentication of provenance of European cereal samples.* *Journal of cereal science*, 2011. **53**(2): p. 170-177.
23. Blum, J.D., et al., *Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between trophic levels in two forest ecosystems in the northeastern USA.* *Biogeochemistry*, 2000. **49**(1): p. 87-101.
24. Camin, F., et al., *Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions.* *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007. **389**(1): p. 309-320.
25. Camin, F., et al., *Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils.* *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009. **58**(1): p. 570-577.
26. Crittenden, R., et al., *Determining the geographic origin of milk in Australasia using multi-element stable isotope ratio analysis.* *International Dairy Journal*, 2007. **17**(5): p. 421-428.

27. Fortunato, G., et al., *Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004. **19**(2): p. 227-234.
28. Ghidini, S., et al., *Stable isotopes determination in food authentication: a review*. Ann Fac Medic Vet Univ Parma, 2006. **26**: p. 193-204.
29. Kelly, S., K. Heaton, and J. Hoogewerff, *Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis*. Trends in Food Science & Technology, 2005. **16**(12): p. 555-567.
30. Luykx, D.M. and S.M. Van Ruth, *An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products*. Food Chemistry, 2008. **107**(2): p. 897-911.
31. Price, T.D., J.H. Burton, and R.A. Bentley, *The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration*. Archaeometry, 2002. **44**(1): p. 117-135.
32. Schellenberg, A., et al., *Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions*. Food chemistry, 2010. **121**(3): p. 770-777.
33. Voerkelius, S., et al., *Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food*. Food chemistry, 2010. **118**(4): p. 933-940.
34. Boari, E., et al. *Sr/86 Sr of some Central and Southern Italian wines and its use as fingerprints for Geographic Provenance*. in *Proceedings of OIV-2008, 31st World Congress of Vine and Wine, 6th General Assembly of the OIV, published on CD-ROM*. 2008.
35. Durante, C., et al., *An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes*. Food chemistry, 2015. **173**: p. 557-563.
36. Marchionni, S., et al., *High-precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses in wines and their use as a geological fingerprint for tracing geographic provenance*. Journal of agricultural and food chemistry, 2013. **61**(28): p. 6822-6831.
37. Petrini, R., et al., *The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: A tracer for the geographical origin of the Prosecco*. Food chemistry, 2015. **170**: p. 138-144.

38. Dehelean, A. and C. Voica, *Determination of lead and strontium isotopes ratios in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Rom. J. Phys, 2011. **57**: p. 1194-1203.
39. Horn, P., et al., *$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine*. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, 1993. **196**(5): p. 407-409.
40. Wolff-Boenisch, B., et al., *The origin of wine using isotopes: Constraining correlation between wine and soil*. Chinese Science Bulletin, 1998. **43**: p. 145-145.
41. Vorster, C., L. Greeff, and P. Coetzee, *The determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios by quadrupole-based ICP-MS for the fingerprinting of South African wine*. South African Journal of Chemistry, 2010. **63**: p. 207-214.
42. Di Paola-Naranjo, R.D., et al., *Fingerprints for main varieties of Argentinean wines: terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics*. Journal of agricultural and food chemistry, 2011. **59**(14): p. 7854-7865.
43. Lurton, L., et al., *Authentification de vins de la Vallée du Rhône à l'aide du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de leur terroir d'origine*. XXIVeme Congrès Mondial de la Vigne et du Vin. Mayence, 1999: p. 5-9.
44. Hocq, M. and C. Dubé, *Géologie du Québec*. Ministère des Ressources Naturelles du Québec. 1994, Les Publications du Québec.
45. Tremblay, A., R. Hébert, and M. Bergeron, *Le Complexe d'Ascot des Appalaches du sud du Québec: pétrologie et géochimie*. Canadian Journal of Earth Sciences, 1989. **26**(12): p. 2407-2420.
46. Tremblay, P. and P.-A. Bourque, *Géologie du Sud du Québec, du Bas-Saint-Laurent et de la Gaspésie [document cartographique]*. 1991: Québec: Ministère de l'énergie et des ressources.
47. Gauthier, M., et al., *Chromitites platinifères des complexes ophiolitiques de l'Estrie-Beauce, Appalaches du Sud du Québec*. Mineralium Deposita, 1990. **25**(3): p. 169-178.
48. Castonguay, S., et al., *Structural architecture of the St. Lawrence platform and Québec Appalachians: insights from reprocessed (MRNQ) seismic reflection data*. Geological Survey of Canada, 2001.

49. Slegers, A., et al., *Volatile Compounds From Grape Skin, Juice and Wine From Five Interspecific Hybrid Grapes Cultivars Grown in Quebec (Canada) for Wine Production*. *Molecules* (Submitted March 22, 2015), 2015.
50. Tuck, B. and W. Gartner, *Minnesota grape growers profile: Report prepared for the Minnesota Grape Grower's Association*. Department of Applied Economics, University of Minnesota, 2008.
51. Galet, P. and C. Dehan, *Cépages et vignobles de France*. Vol. 4. 1964: Dehan.
52. Hemstad, P. and G. Breeder, *Grapevine breeding in the Midwest*. Grapevine Breeding Programs for the Wine Industry: Traditional and Molecular Techniques, 2015: p. 411.
53. Givelet, N., et al., *Suggested protocol for collecting, handling and preparing peat cores and peat samples for physical, chemical, mineralogical and isotopic analyses*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004. **6**(5): p. 481-492.
54. DIN, V., 19730 (1997): *Bodenbeschaffenheit-Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung*. Beuth, Berlin.
55. Swoboda, S., et al., *Identification of Marchfeld asparagus using Sr isotope ratio measurements by MC-ICP-MS*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2008. **390**(2): p. 487-494.
56. Ettler, V., et al., *Antimony availability in highly polluted soils and sediments—A comparison of single extractions*. *Chemosphere*, 2007. **68**(3): p. 455-463.
57. Stevenson, R., S. Desrochers, and J.-F. Hélie, *Stable and radiogenic isotopes as indicators of agri-food provenance: Insights from artisanal cheeses from Quebec, Canada*. *International Dairy Journal*, 2015.
58. Birck, J.L., *Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology*. *Chemical Geology*, 1986. **56**(1): p. 73-83.
59. Simonetti, A., C. Gariépy, and J. Carignan, *Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000. **64**(1): p. 5-20.
60. Hosono, T., et al., *Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa: use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis*. *Science of the Total Environment*, 2007. **384**(1): p. 342-354.

61. Négrel, P. and S. Roy, *Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study*. Applied geochemistry, 1998. **13**(8): p. 941-952.
62. Widory, D., et al., *Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach*. Journal of Contaminant Hydrology, 2004. **72**(1): p. 165-188.
63. Marchionni, S., et al., *Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer*. Food chemistry, 2016. **190**: p. 777-785.
64. M Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., & Canals, À. (2004). Fertilizer characterization: Isotopic data (n, s, o, c, and sr). *Environmental science & technology*, 38(12), 3254-3262.

CONCLUSION

Nous avons analysé les concentrations et les rapports isotopiques du strontium dans le vin, le raisin et les fractions labile et total du sol de 9 vignobles répartis dans les principales régions viticoles du Québec.

Cette étude démontre et confirme qu'il existe une corrélation entre le vin, le raisin et la fraction labile du sol à travers leurs rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. En effet, le processus de vinification n'affecte pas l'information isotopique car il n'y a pas d'ajout de strontium. Le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du vin est représentatif de son cépage ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{cépage}} = 1.04^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{vin}} - 0.03$; $r^2 = 0.94$). Ce premier résultat est intéressant dans un but d'authentification, car plus le millésime est âgé, moins l'accès aux différents cépages est évident. Ainsi, nous pouvons étudier le vin directement car il est représentatif de sa vigne. Le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du cépage est représentatif du sol sur lequel il pousse ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{cépage}} = 1.06^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{sol(labile)}} - 0.04$; $r^2 = 0.88$). Nos résultats montrent aussi qu'une portion minime (0.2%) du strontium présent dans la plante pourrait provenir de la fraction totale du sol.

Nos résultats confirment que les isotopes du strontium et l'étude du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ peuvent être utilisés pour retracer la région d'origine de production du vin, discriminer des régions viticoles et être utilisé pour un outil futur d'authentification.

APPENDICE A

STRONTIUM ISOTOPE CHARACTERIZATION OF WINES FROM THE QUEBEC (CANADA) *TERROIR*

Résumé étendu publié dans le journal « *Procedia Earth and Planetary Science* » n°13, p252-255 en 2015 dans le cadre du 11^{ème} congrès de géochimie isotopique appliquée au BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) à Orléans, France.

Auteurs : Vinciguerra Victor^a, Stevenson Ross^a, Pedneault Karine^b, Poirier André^a, Hélié Jean-François^a, Widory David^a

^a*Université du Québec à Montréal, 201 Avenue Président Kennedy, Montréal case postale 8888, Canada*

^b*Centre de développement bioalimentaire du Québec, 1642 rue de la Ferme, La Pocatière, QC, G0R 1Z0, Canada*

1. Abstract

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of grape, wine and soil samples collected in 13 commercial vineyards located in three major wine producing area of Quebec were measured. Our results show that the Sr isotope ratios in soils, as expected, are intimately related to the local geology. A strong relationship exists between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the wine and the grape, indicating that the vinification process does not alter the strontium budget. This shows that the isotope approach could be used as an adulteration tool in forensic science for unambiguously authenticating the provenance of commercial wines in Quebec.

2. Introduction

Consumers are attributing more and more value to the certification of food products, their authenticity and origins. This is especially true for wine where value can be associated with the region of production and which has led to the creation of protected geographic appellations in major wine producing areas. In Quebec (Canada), the wine industry has been developing tremendously over the past ten years¹. In order to protect and increase the value of locally produced wines and strengthen the local market, the Quebec government has been working on the implementation of a Protected Geographical Appellation label (*“Indication géographique protégée”*).

The large variations in the ratios of strontium isotopes (^{87}Sr , ^{86}Sr) found in organic matter make it an effective tool to trace relationships between organic matter such as plant products, and soil composition²⁻⁴. This method is based on the principle that the trace element composition of plants reflects the labile trace element composition of the soil in which they are grown. Several studies have demonstrated

that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is an optimal geographic footprint for food and animal products because the strontium is actively involved in the metabolism of plants but undergoes little fractionation during the various biological processes involved in plant development⁵⁻¹³. In wine, variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios have been used to differentiate the geographic origin of wines in wine-producing countries such as: Italy¹⁴, Romania¹⁵, Germany¹⁶, South Africa¹⁷, Argentina¹⁸ and France¹⁹.

With the aim of evaluating the relationship between grape and wine; and certifying the geographic origin of locally produced wines, we present the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of the soils, grapes and wines from 13 vineyards located in the main wine producing areas of Quebec.

3. Study site

The geographic areas selected for the study are the Eastern Townships, the Montérégie and the Quebec City regions, with the latter including the Island of Orleans (**Figure 1**). These regions possess distinct geological formations with well-defined ages: the St-Lawrence Lowlands (upper and middle Ordovician) and the Appalachian Orogen (Cambrian and lower Ordovician). Grape samples were harvested from selected vineyards in 2012. After freezing 1 kg grape for further analysis, grape samples underwent the same winemaking protocol, which included a cold-soak (48 hrs), on-skin fermentation (7 days), malolactic fermentation, filtration and bottling. Exogenous products used during the fermentation process included potassium metabisulfite (Scott Laboratories, Petaluma, CA, United States), yeast and bacteria (Lallemand, Montréal, QC, Canada)²⁰.

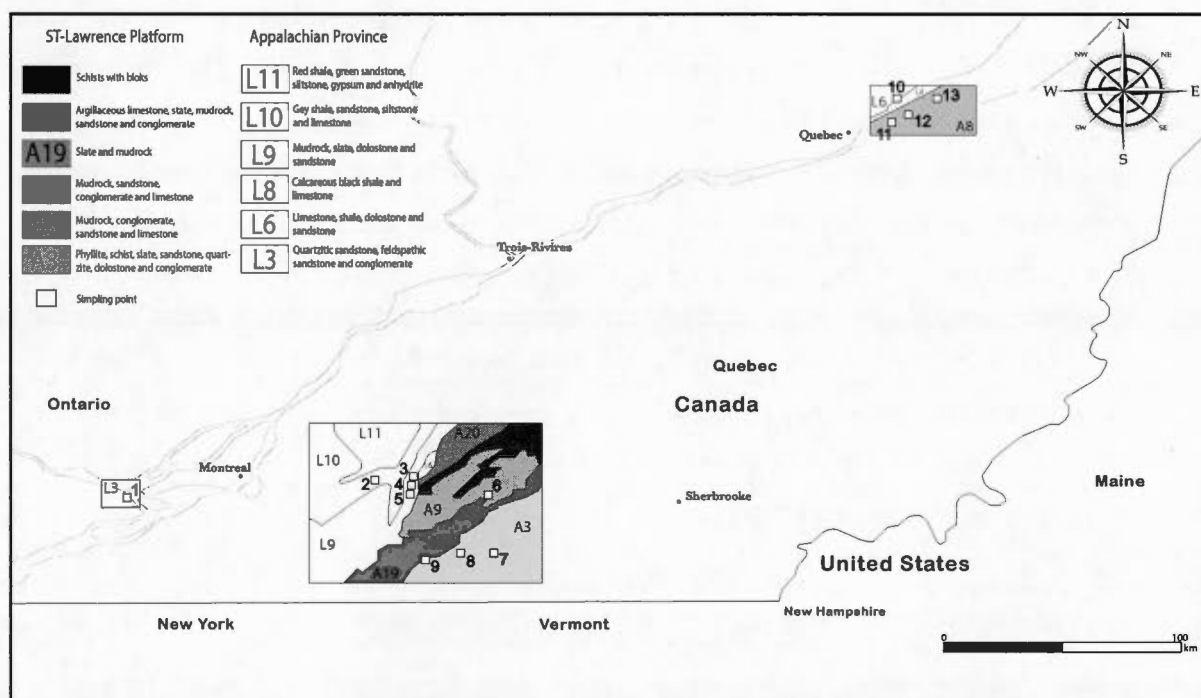


Figure 1 : Geological map of the Quebec province showing collected vineyards locations: (1) Côte de Vaudreuil, (2) Domaine de Lavoie, (3) Artisans du terroir, (4) Les Petits Cailloux, (5) Viticulture A&M, (6) Côte des Limousins, (7) Les Bromes, (8) La Mission, (9) La Bauge, (10) L'Ange Gardien, (11) Saint-Petronille, (12) Isle de Bacchus, (13) Domaine Marguerite.

4. Results and discussion

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios were measured using a Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) on a Thermo Triton PlusTM multi-collector system after dissolution, elution and purification manipulations in clean lab. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for Quebec wines and grapes from which the wines were produced are presented in **Figure 2**. Results showed a positive linear relationship ($y=1.04x-0.03$, $R^2=0.94$, $n=16$) between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in wines and in the corresponding grapes. The near 1:1 slope indicates that the winemaking process does not modify the overall strontium budget (i.e. no strontium is added or subtracted during the vinification

process). The wine is isotopically representative of the grape and vine from which the wine is made. This correlation has implications for forensic applications in that, wine samples are just as representative of the terroir as the grapes and/or vines. This is particularly important for old vintage, grape varieties or vine that are no longer available.

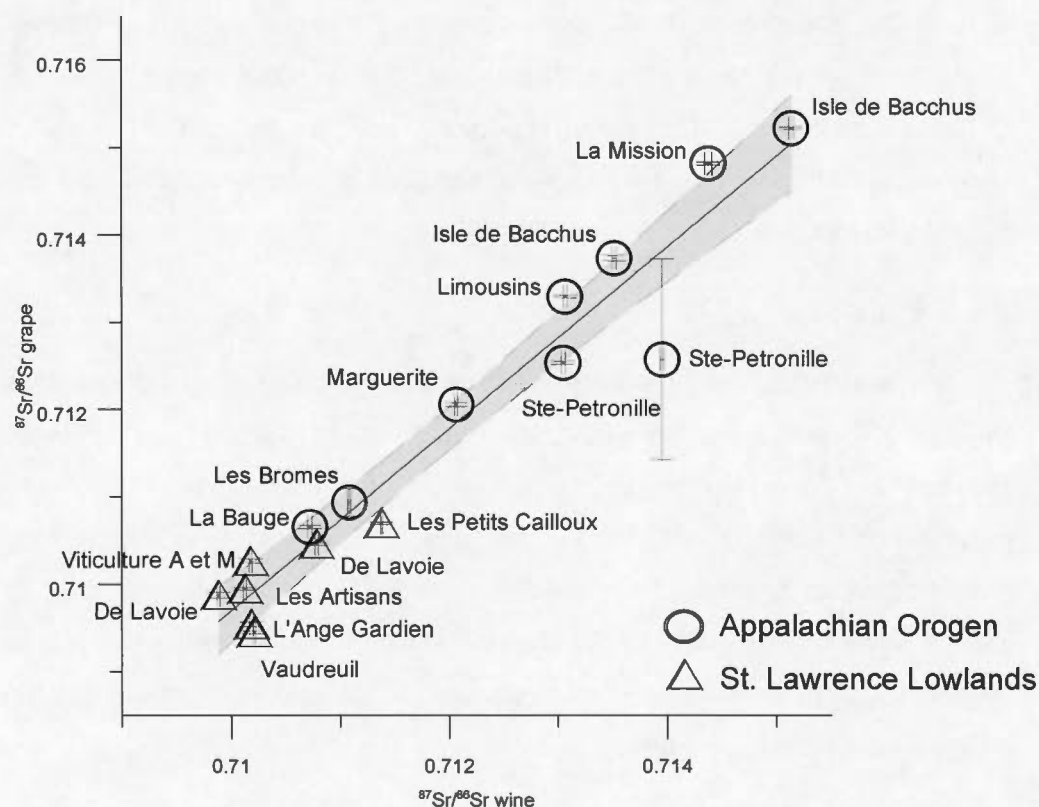


Figure 2 : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in wine and the grapes from which they were processed.

The results also underline the importance of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as a geological tracer because the ratios reflect the underlying geology. Vineyards located in the St. Lawrence Lowlands (Domaine de Lavoie, Les Artisans du Terroir, Les Petits

Cailloux, Côte de Vaudreuil, Viticulture A&M and L'Ange Gardien) generally have lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios compared to vineyards located in the Appalachian Orogen (Marguerite, Saint-Petronille, Isle de Bacchus, Côte du Limousin and La Mission vineyards). The higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of vineyards from the Appalachian Orogen are consistent with the older geological ages of the silicate rocks associated with the Appalachian Orogen and the lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of vineyards in the St. Lawrence Lowlands are consistent with the slightly younger ages and abundance of carbonate rocks in the St. Lawrence lowlands. Exceptionally, two vineyards (Les Bromes and La Bauge) from the Appalachian Orogen yield $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios similar to those of the St-Lawrence Lowlands. These vineyards overly complex geological features (faults or contacts) that bring different rock types into contact possibly resulting in a mixture of geological sources.

5. Conclusion

The strontium isotope approach was used to test the relationship between geology and source of Quebec wines. Initial results show a linear relationship between $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wine and in grapes. The 1:1 slope indicates that the winemaking process does not add any Sr and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of the wine is representative of the grapes from which it is made. The results indicate that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios can be used to characterize the geology of the wine terroir, provide constraints on the provenance of the wine, and can be used in the characterization of wine for forensic isotope purposes.

6. References

1. Pedneault, K., Dorais, M., & Angers, P. Flavor of cold-hardy grapes: impact of berry maturity and environmental conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2013;**61**(44):10418–10438
2. Faure, G. *Principles of Isotope Geology*, 2nd ed. xv + 589 pp. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons; 1986.
3. Banner, L. J. Radiogenic isotopes: Systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews* 2004;**65**:141–194.
4. White, W.M., *Geochemistry*. John Wiley & Sons: 2013.
5. Fortunato, G.; Mumic, K.; Wunderly, S.; Pillonell, L.; Bossett, J. O.; Gremaud, G. Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *J. Anal. At. Spectrom.* 2004;**19**:227–234.
6. Camin, F., Bontempo, L., Heinrich, K., Horacek, M., Kelly, S. D., Schlicht, C., et al. Multi-element (H, C, N, S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007;**389**:309–320.
7. Camin, F., Larcher, R., Nicolini, G., Bontempo, L., Bertoldi, D., Perini, M., et al. Isotopic and elemental data for tracing the origin of European olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2007;**58**:570–577.
8. Schellenberg, A., Chmielus, S., Schlicht, C., Camin, F., Perini, M., Bontempo, L., et al. Multi-element stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food Chemistry* 2010;**121**:770–777.
9. Asfaha, D. G., Quétel, C. R., Thomas, F., Horacek, M., Wimmer, B., Heiss, G., et al. Combining isotopic signatures of $n(87\text{Sr})/n(86\text{Sr})$ and light stable elements (C,

- N, O, S) with multi-elemental profiling for the authentication of provenance of European cereal samples. *Journal of Cereal Science* 2011;**53**:170–177.
10. Voerkelius, S., Gesine, L. D., Rummel, S., Quétel, C. R., Heiss, G., Malcolm, B., et al. Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chemistry. Food Chemistry* 2010;**118**:933–940.
 11. Price, T. D., Burton, J. H., & Bentley, R. A. The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry* 2002;**44**:117–135.
 12. Stewart B.W., Capo R.C., Chadwick O.A. Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis, and biogeo-chemical cycling. *Geoderma* 1998;**82**:173–195.
 13. Blum J.D., Taliaferro E.H., Weisse M.T., Holmes R.T. Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between trophic levels in two forest ecosystems in the northeastern U.S.A. *Biogeochemistry* 2000;**49**:87–101.
 14. Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., et al. Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry* 2013;**141**:2779–2787.
 15. Dehelean A., Voica C. Determination of lead and strontium isotope ratios in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rom. Journ. Phy* 2012;**57**:1194–1203.
 16. Horn, P., Schaaf, P., Holbach, B., Hölzl, S., & Eschnauer, H. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung* 1993;**196**:407–409.

17. Vorster, C.; Greeff, L.; Coetzee, P. P. The determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios by quadrupole-based ICP-MS for the fingerprinting of South African wine. *S. Afr. J. Chem.* 2010;**63**:207–214.
18. Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., et al. Fingerprints for main varieties of Argentinean wines: Terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2011;**59**:7854–7865.
19. Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B., & Lobinski, R. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;**17**:135–137.
20. Slegers, A., Angers, P., Ouellet, É., Truchon, T., & Pedneault, K. Volatile Compounds From Grape Skin, Juice and Wine From Five Interspecific Hybrid Grapes Cultivars Grown in Quebec (Canada) for Wine Production. *Molecules* 2015. (Submitted March 22, 2015)

BIBLIOGRAPHIE

- Åberg, G. (1995). The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies *Biogeochemical monitoring in small catchments* (pp. 309-322): Springer.
- Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. (2004). Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food chemistry*, 85(1), 7-12.
- Asfaha, D. G., Quétel, C. R., Thomas, F., Horacek, M., Wimmer, B., Heiss, G., . . . Rummel, S. (2011). Combining isotopic signatures of n ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and light stable elements (c, n, o, s) with multi-elemental profiling for the authentication of provenance of european cereal samples. *Journal of cereal science*, 53(2), 170-177.
- Banner, J. L. (2004). Radiogenic isotopes: Systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65(3), 141-194.
- Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B., & Lobinski, R. (2002). Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (icp-sf-mc-ms). *Journal of analytical atomic spectrometry*, 17(2), 135-137.
- Birck, J. L. (1986). Precision k-rb-sr isotopic analysis: Application to rb-sr chronology. *Chemical Geology*, 56(1), 73-83.
- Blum, J. D., Taliaferro, E. H., Weisse, M. T., & Holmes, R. T. (2000). Changes in Sr/Ca , Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between trophic levels in two forest ecosystems in the northeastern USA. *Biogeochemistry*, 49(1), 87-101.
- Boari, E., Tommasini, S., Mercurio, M., Morra, V., Mattei, M., Mulinacci, N., & Conticelli, S. (2008). *Sr/ ^{86}Sr of some central and southern italian wines and its use as fingerprints for geographic provenance*. Paper presented at the Proceedings of OIV-2008, 31st World Congress of Vine and Wine, 6th General Assembly of the OIV, published on CD-ROM.
- Camin, F., Bontempo, L., Heinrich, K., Horacek, M., Kelly, S., Schlicht, C., . . . Rossmann, A. (2007). Multi-element (h, c, n, s) stable isotope characteristics of lamb meat from different european regions. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389(1), 309-320.
- Castineira, M., Brandt, R., Von Bohlen, A., & Jakubowski, N. (2001). Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by icp-ms. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 370(5), 553-558.

- Castonguay, S., Dietrich, J., Morin, C., & Laliberté, J. (2001). Structural architecture of the St. Lawrence platform and Québec Appalachians: Insights from reprocessed (MRN) seismic reflection data. *Geological Survey of Canada*.
- Comerford, N. (2005). Soil factors affecting nutrient bioavailability. *Nutrient acquisition by plants* (pp. 1-14): Springer.
- Dehelean, A., & Voica, C. (2011). Determination of lead and strontium isotope ratios in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rom. J. Phys*, 57, 1194-1203.
- Desrochers, S. (2012). Utilisation des isotopes stables (HOCN) et radiogéniques (SR) comme indicateurs pour déterminer la provenance des fromages fins du Québec, Canada.
- Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., . . . Gallegos, E. (2011). Fingerprints for main varieties of Argentinean wines: Terroir differentiation by inorganic, organic, and stable isotopic analyses coupled to chemometrics. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(14), 7854-7865.
- Dubé-Loubert, H., Parent, M., & Brazeau, A. (2011). Initiative cartographique quaternaire dans le cadre de la caractérisation régionale des aquifères pour les bassins contigus des rivières Richelieu, Yamaska et de la Baie Missisquoi. *Geohydro2011*, 28-31.
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., . . . Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food chemistry*, 173, 557-563.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., & Nechutný, Z. (2007). Antimony availability in highly polluted soils and sediments—a comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68(3), 455-463.
- Faure, G. (1986). Principles of isotope geology: New York. *John Wiley*.
- Font, L., Nowell, G. M., Pearson, D. G., Ottley, C. J., & Willis, S. G. (2007). Sr isotope analysis of bird feathers by TIMS: A tool to trace bird migration paths and breeding sites. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 22(5), 513-522.
- Font, L., van der Peijl, G., van Wetten, I., Vroon, P., van der Wagt, B., & Davies, G. (2012). Strontium and lead isotope ratios in human hair: Investigating a potential tool for determining recent human geographical movements. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 27(5), 719-732.
- Fortunato, G., Mumic, K., Wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J., & Gremaud, G. (2004). Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 19(2), 227-234.
- Galani-Nikolakaki, S., Kallithrakas-Kontos, N., & Katsanos, A. (2002). Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of the total environment*, 285(1), 155-163.

- Gauthier, M., Corrivaux, L., Trottier, L., Cabri, J., Laflamme, J. G., & Bergeron, M. (1990). Chromitites platinifères des complexes ophiolitiques de l'estrie-beauce, appalaches du sud du québec. *Mineralium Deposita*, 25(3), 169-178.
- Givelet, N., Le Roux, G., Cheburkin, A., Chen, B., Frank, J., Goodsite, M. E., . . . Rausch, N. (2004). Suggested protocol for collecting, handling and preparing peat cores and peat samples for physical, chemical, mineralogical and isotopic analyses. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(5), 481-492.
- Hocq, M., & Dubé, C. (1994). Géologie du québec. Ministère des ressources naturelles du québec: Les Publications du Québec.
- Horn, P., Schaaf, P., Holbach, B., Hölzl, S., & Eschnauer, H. (1993). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rock and soil into vine and wine. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 196(5), 407-409.
- Hubert, P., Pravikoff, M., & Gaye, J. (2015). Possibility of wine dating using the natural pb-210 radioactive isotope. *Journal of environmental radioactivity*, 142, 132-135.
- Johnston, A., & Goulding, K. (1990). *The use of plant and soil analyses to predict the potassium supplying capacity of soil*. Paper presented at the Development of K-fertilizer recommendations. Proceedings of the 22nd Colloquium of the International Potash Institute, International Potash Institute Bern Switzerland.
- Kelly, S., Heaton, K., & Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 16(12), 555-567.
- Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J., Olsina, R., & Martinez, L. (2005). Trace element determination of argentine wines using etaas and usn-icp-oes. *Food and Chemical Toxicology*, 43(2), 293-297.
- Lurton, L., Lancelot, J., Herreiras, J., & Verdoux, P. (1999). Authentification de vins de la vallée du rhône à l'aide du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de leur terroir d'origine. *XXIVeme Congrès Mondial de la Vigne et du Vin. Mayence*, 5-9.
- Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., . . . Conticelli, S. (2013). High-precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analyses in wines and their use as a geological fingerprint for tracing geographic provenance. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(28), 6822-6831.
- McCulloch, M., & Wasse, G. (1978). Sm-nd and rb-sr chronology continental crust format. *Science*, 200, 2.
- Ogrinc, N., Košir, I. J., Kocjancic, M., & Kidric, J. (2001). Determination of authenticity, regional origin, and vintage of slovenian wines using a combination of irms and snif-nmr analyses. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(3), 1432-1440.
- Pedneault, K., Dorais, M., & Angers, P. (2013). Flavor of cold-hardy grapes: Impact of berry maturity and environmental conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(44), 10418-10438.
- Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F., Buccianti, A., Marcuzzo, P., & Tomasi, D. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to glera vineyards: A

- tracer for the geographical origin of the prosecco. *Food chemistry*, 170, 138-144.
- Price, T. D., Burton, J. H., & Bentley, R. A. (2002). The characterization of biologically available strontium isotope ratios for the study of prehistoric migration. *Archaeometry*, 44(1), 117-135.
- Rimerman, F., & LLP, C. (2012). The economic impact of wine and wine grapes on the state of virginia–2010 (updated february 2012).
- Rossmann, A. (2001). Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food reviews international*, 17(3), 347-381.
- Rossmann, A., Haberhauer, G., Hölzl, S., Horn, P., Pichlmayer, F., & Voerkelius, S. (2000). The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignment of butter. *European Food Research and Technology*, 211(1), 32-40.
- Slegers, A., Angers, P., Ouellet, É., Truchon, T., & Pedneault, K. (2015). Volatile compounds from grape skin, juice and wine from five interspecific hybrid grapes cultivars grown in quebec (canada) for wine production. [March, 2015]. *Molecules (Submitted March 22, 2015)*.
- Stewart, B. W., Capo, R. C., & Chadwick, O. A. (1998). Quantitative strontium isotope models for weathering, pedogenesis and biogeochemical cycling. *Geoderma*, 82(1), 173-195.
- Swoboda, S., Brunner, M., Boulyga, S., Galler, P., Horacek, M., & Prohaska, T. (2008). Identification of marchfeld asparagus using sr isotope ratio measurements by mc-icp-ms. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(2), 487-494.
- Tescione, I., Marchionni, S., Mattei, M., Tassi, F., Romano, C., & Conticelli, S. (2015). A comparative 87 sr/86 sr study in red and white wines to validate its use as geochemical tracer for the geographical origin of wine. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13, 169-172.
- Tremblay, A., Hébert, R., & Bergeron, M. (1989). Le complexe d'ascot des appalaches du sud du québec: Pétrologie et géochimie. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 26(12), 2407-2420.
- Tremblay, P., & Bourque, P.-A. (1991). *Géologie du sud du québec, du bas-saint-laurent et de la gaspésie [document cartographique]*: Québec: Ministère de l'énergie et des ressources.
- Tuck, B., & Gartner, W. (2008). Minnesota grape growers profile: Report prepared for the minnesota grape grower's association. *Department of Applied Economics, University of Minnesota*.
- Van Leeuwen, C., Gaudillere, J., & Trégoat, O. (2001). The assessment of vine water uptake conditions by c-13/c-12 discrimination in grape sugar. *JOURNAL INTERNATIONAL DES SCIENCES DE LA VIGNE ET DU VIN*, 35(4), 195-205.
- Van Leeuwen, C., Tregoat, O., Choné, X., Bois, B., Pernet, D., & Gaudillère, J.-P. (2009). Vine water status is a key factor in grape ripening and vintage quality

- for red bordeaux wine. How can it be assessed for vineyard management purposes. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 43(3), 121-134.
- Vorster, C., Greeff, L., & Coetzee, P. (2010). The determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios by quadrupole-based icp-ms for the fingerprinting of south african wine. *South African Journal of Chemistry*, 63, 207-214.
- White, W. M. (2013). *Geochemistry*: John Wiley & Sons.
- Wolff-Boenisch, B., Todt, W., Raczek, I., Horn, P., & Hözl, S. (1998). The origin of wine using isotopes: Constraining correlation between wine and soil. *Chinese Science Bulletin*, 43, 145-145.
- Zeien, H. u., & Brümmer, G. (1989). Chemische extraktion zur bestimmung von schwermetallbindungsformen in böden. *Mitteling. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch*, 59(1), 505-510.